This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

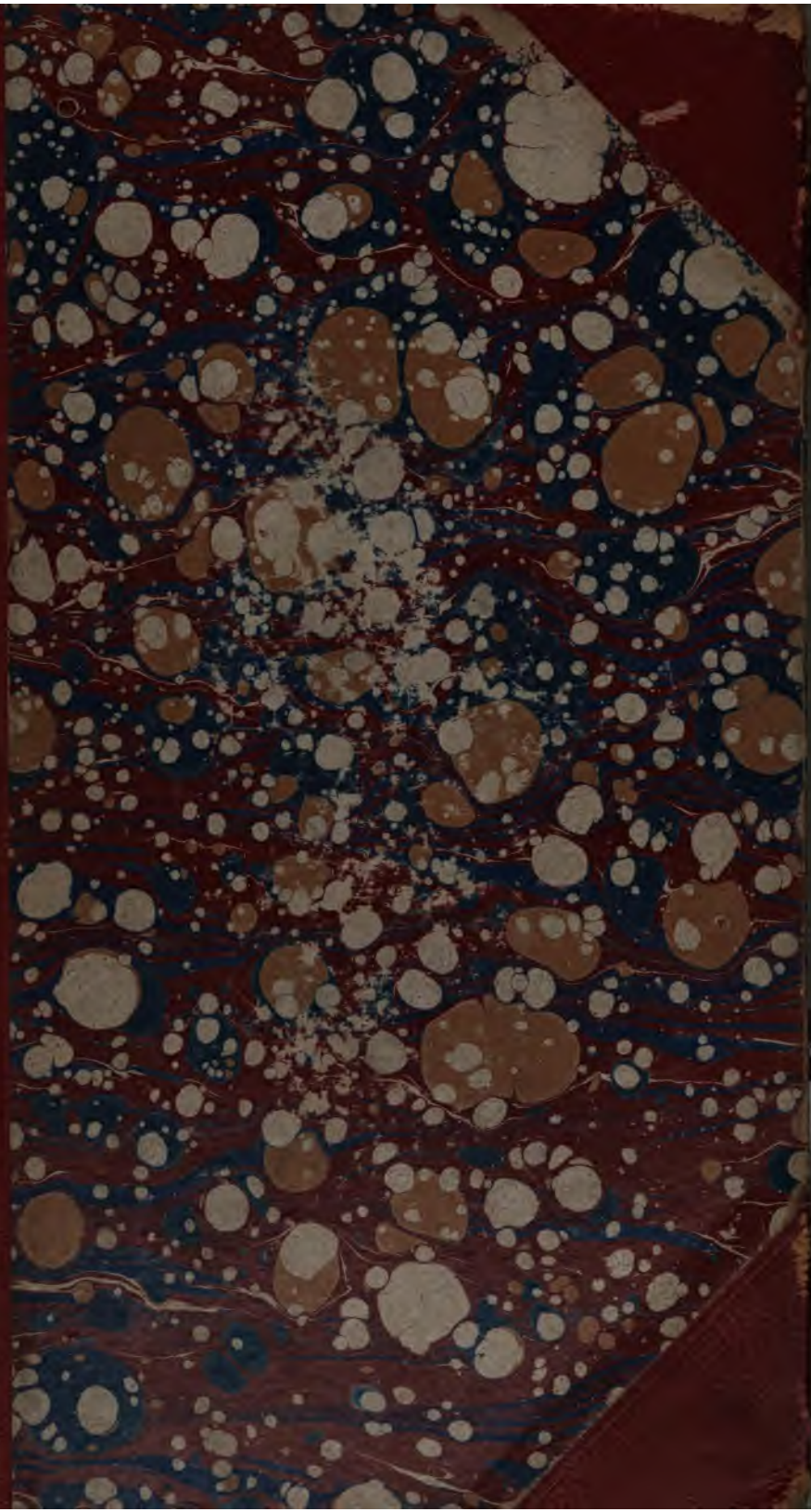
+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

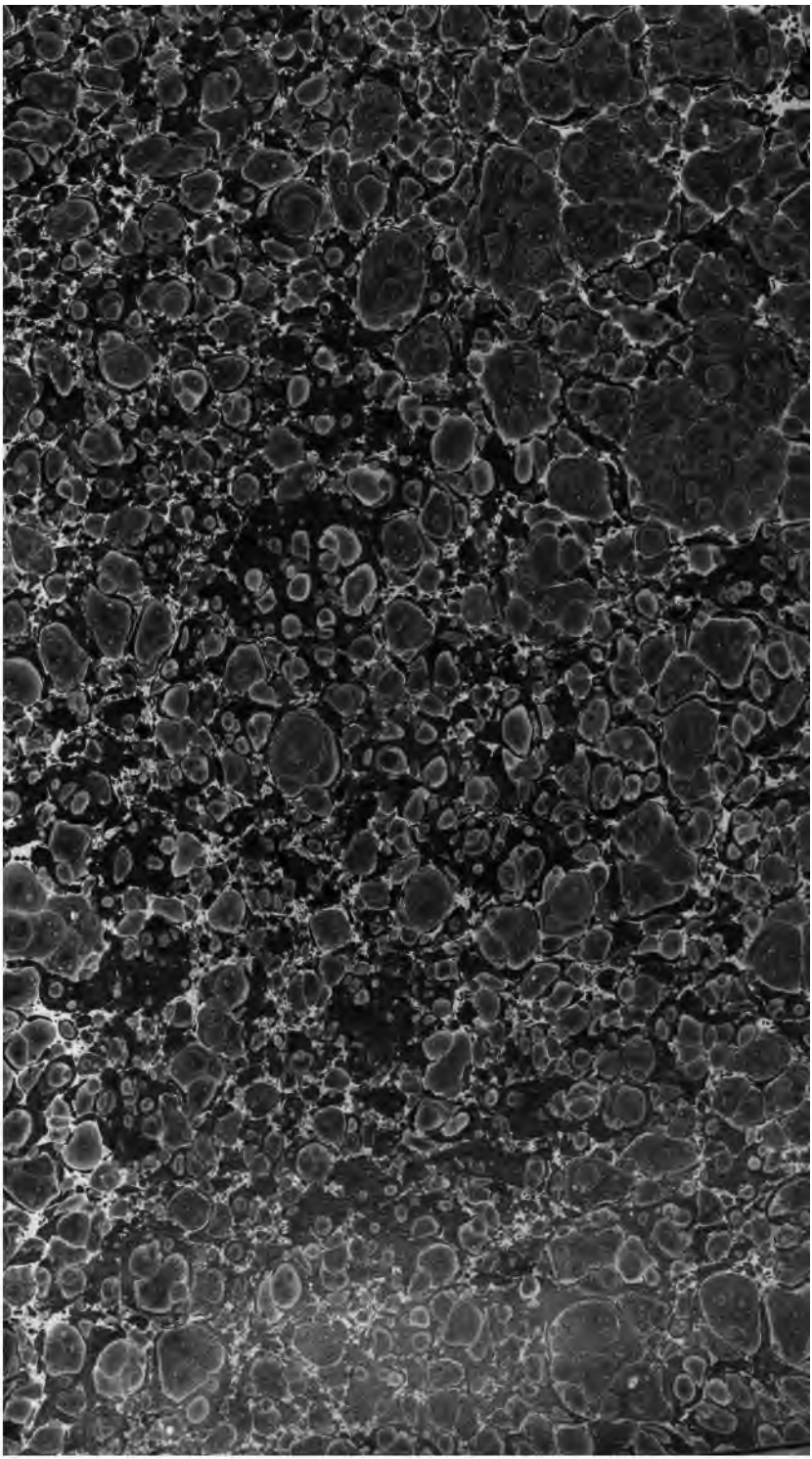


468

Bd. Mar. 1872.

Econ 5958.67

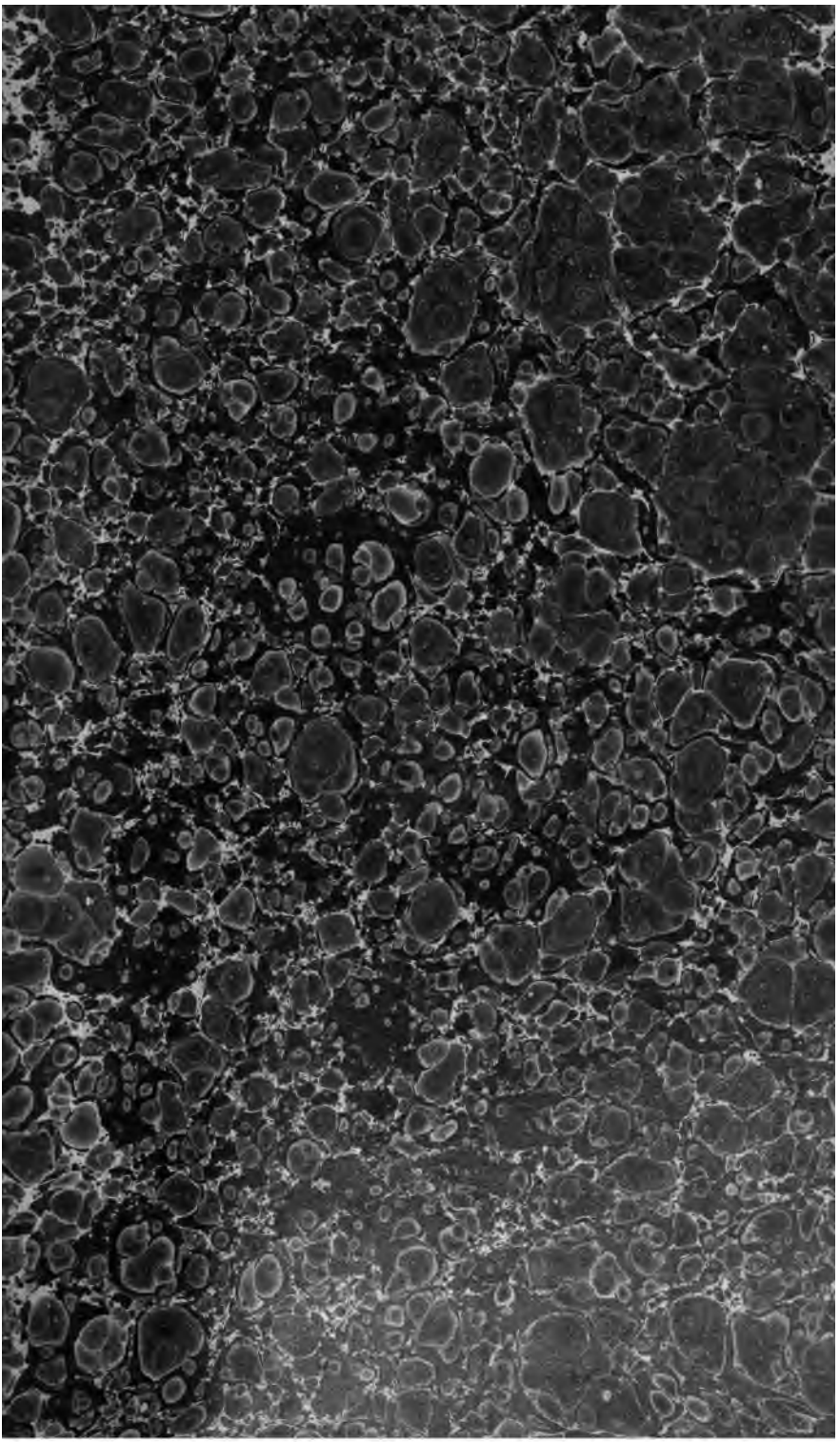
The Gift of
la Commission
Impériale,
26 April, 1869.



168

Bd. Mar. 1872.

Econ 5958.67



EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1867

A PARIS

RAPPORTS

DU

JURY INTERNATIONAL

PUBLIÉS SOUS LA DIRECTION DE

M. MICHEL CHEVALIER

Membre de la Commission Impériale

TOME SEPTIÈME

GROUPE V. — CLASSES 44 A 46.

PARIS

IMPRIMERIE ADMINISTRATIVE DE PAUL DUPONT

45, RUE DE GRENELLE-SAINT-HONORÉ 45

1868

36

RAPPORTS

DU

JURY INTERNATIONAL

EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1867

A PARIS

RAPPORTS

DU

JURY INTERNATIONAL

PUBLIÉS SOUS LA DIRECTION DE

M. MICHEL CHEVALIER

Membre de la Commission Impériale

TOME SEPTIÈME

GROUPE V. — CLASSES 44 A 46.

PARIS

IMPRIMERIE ADMINISTRATIVE DE PAUL DUPONT

45, RUE DE GRENELLE-SAINT-HONORÉ, 45

1868

Econ 5958.67

GROUPE V

PRODUITS BRUTS, OUVRÉS ET NON OUVRÉS, DES INDUSTRIES EXTRACTIVES

(SUITE.)

CLASSE 44

PRODUITS CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

SOMMAIRE:

Section I. — Produits chimiques pour la grande industrie, par M. BALARD, membre de l'Institut, professeur au Collége de France, inspecteur général de l'enseignement supérieur, membre des Jurys internationaux de 1851, 1855 et 1862.

Section II. — La méthode des vases clos en chimie et ses applications, par M. BERTHELOT, membre de l'Académie de Médecine, professeur au Collége de France et à l'École de Pharmacie.

Section III. — Savons et industrie savonnière, par M. Alphonse FOURCADE, fabricant de produits chimiques.

Section IV. — Industrie stéarique; bougies, par le même.

Section V. — Produits de l'industrie du caoutchouc et de la gutta-percha, par M. G. GÉRARD, manufacturier.

Section VI. — Découverte des nouvelles couleurs dérivées de la houille par M. BALARD.

Section VII. — Matières colorantes, dérivées de la houille, par M. le docteur HOFMANN, membre de l'Académie royale des Sciences, et professeur de l'Université de Berlin, M. Georges DE LAIRE, et M. Charles GIRARD.

Section VIII. — Produits pharmaceutiques, par M. A. FUMOUZE, docteur en médecine, et BARRESWIL, rapporteur de la classe 25.

CLASSE 44

PRODUITS CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

SECTION I

PRODUITS CHIMIQUES POUR LA GRANDE INDUSTRIE

PAR M. BALARD.

Le rapporteur se propose d'exposer, dans les pages suivantes, le tableau des progrès que l'industrie chimique a faits depuis l'Exposition de Londres jusqu'à ce jour, en ce qui concerne les acides, les alcalis et les sels les plus importants qu'ils peuvent produire. On conçoit bien que pour des composés, objets d'une fabrication si ancienne, il n'ait pu survenir, dans un espace de cinq ans, des changements importants. Il s'est cependant manifesté quelques modifications qu'il convient d'exposer, mais sans revenir sur le passé, si ce n'est pour y rattacher le présent. On supposera donc que le lecteur est entièrement au courant des faits qui se trouvent résumés dans les rapports sur l'Exposition Universelle de 1862, et qui ont été publiés en France par le rapporteur actuel, et en Angleterre par M. Hofmann. Le rapporteur français de 1862 avait, à cette époque, décrit surtout l'état de l'industrie en Angleterre, où il avait pu visiter beaucoup d'usines. Cette année, le nombre des exposants

anglais a été bien restreint. L'absence de documents fournis par eux, ainsi que par les industriels qui appartiennent aux différentes parties de l'Allemagne, forcera peut-être à laisser plus d'une lacune et ne permettra guère d'insister ici que sur ce qui se passe en France.

CHAPITRE I.

ACIDE SULFURIQUE.

Quand on recherche par quelle série de réactions ont été obtenus ces composés si variés qui, sous le nom de produits chimiques, apportent au développement des arts les plus divers un concours si important, on trouve que les agents principaux des forces qui les ont produits sont les acides et les alcalis. La métallurgie met surtout en jeu les affinités que possèdent les corps simples, dont elle extrait quelques espèces à l'état de liberté. Les produits chimiques, au contraire, plus compliqués, résultent le plus souvent de réactions, exercées par des corps composés eux-mêmes, parmi lesquels les plus importants sont les acides et les alcalis.

Au premier rang de ces acides, il faut avant tout placer l'acide sulfurique, à qui assurent un emploi si étendu, son bas prix, son énergie chimique et la faible volatilité de son hydrate, toutes propriétés qui le rendent susceptible de servir aux réactions les plus diverses. En effet, formé, dans des appareils relativement peu coûteux, de soufre, qui est d'une faible valeur, et d'oxygène qui n'en n'a aucune, puisqu'il est emprunté à l'air, d'abord directement, puis par l'intermédiaire d'un composé nitreux qui se régénère presque en totalité dans la réaction, l'acide sulfurique est à la fois le plus utile et le plus économique des acides que l'on puisse employer.

L'acide à 50 degrés, concentration sous laquelle il sert le plus souvent, vaut environ 5 à 6 francs les 100 kilogrammes,

qui contiennent 20 kilogrammes de soufre. On comprend, dès lors, combien le bas prix de cette matière première peut exercer d'influence sur celui de l'acide lui-même, circonstance qui justifie l'utilité de l'examen que nous allons faire des sources de soufre, et des motifs qui permettent d'espérer que son prix, baissant encore, contribuera à diminuer celui des autres produits.

Origines du soufre employé pour la fabrication de l'acide sulfurique. — Le soufre qu'on brûle pour la fabrication de l'acide sulfurique provient presque entièrement de deux sources, les solfatares et les pyrites. L'épuration du gaz de l'éclairage en fournit aussi, mais en quantité très-limitée. On en connaît aujourd'hui une source nouvelle, qui pourrait acquérir une certaine importance ; on a pu extraire de ce corps simple du sulfure de calcium restant comme résidu de la fabrication de la soude. Nous traiterons plus tard, avec détail, de cette régénération du soufre ; elle constitue un des progrès les plus importants de l'industrie qui nous occupe, dans les six dernières années.

Énumération des principales solfatares. — Jusqu'en 1832, époque à laquelle MM. Perret, de Lyon, commencèrent en France à utiliser le soufre des pyrites pour la fabrication de l'acide sulfurique, on n'employa, dans la plupart des pays industriels, que le soufre des solfatares. Il est à regretter que l'exhaussement du prix de cette matière première ait forcé les industriels à recourir à une autre source, qui, outre l'inconvénient de donner des produits arsenicaux, exige plus de nitrates, des appareils à la fois d'une plus grande capacité, plus coûteux, et dont la détérioration est beaucoup plus rapide. Ne peut-on pas espérer que l'abaissement du prix des soufres des solfatares permettra de revenir au mode ancien de fabrication ? Un aperçu rapide des sources naturelles du soufre libre, et des méthodes employées pour son extrac-

tion, permettront peut-être de répondre à cette question.

On aurait tort de croire que les mines de soufre se trouvent uniquement auprès des volcans en activité. Quoique les environs du Vésuve, et la Sicile surtout, soient regardés avec raison comme les sources commerciales presque exclusives du soufre, ce corps simple se rencontre cependant dans beaucoup de localités qui pourraient devenir plus tard le siége d'exploitations importantes. Et, pour citer principalement les soufres qui figuraient à l'Exposition Universelle, nous dirons que la France possède à Apt des minerais de soufre un peu pauvres, il est vrai, et que l'Algérie, dans les environs de Constantine, présente aussi des bancs de soufre natif.

Dans l'Italie centrale, près de Bologne, on exploite un filon de soufre de 25 kilomètres de longueur, mais avec difficulté, car le minerai est peu riche et doit être extrait à des profondeurs considérables, qui atteignent parfois 285 mètres. Le soufre en quantité limitée, 12,000 tonnes par an, dont la maladie de la vigne détermine l'emploi presque sur place, est obtenu, soit par le procédé de la liquation dans les calcarones, dont il sera question un peu plus loin, soit par les méthodes de distillation employées dans les exploitations voisines du Vésuve, méthodes qui donnent du soufre pur sans doute, mais aussi d'un prix plus élevé.

Les États-Pontificaux renferment aussi des solfatares, dont les minerais, assez abondants, mais peu riches, exploités dans des vases clos par la distillation, ne fournissent guère plus de 500 tonnes de soufre par an.

En Espagne, dans la province de Murcie et sur d'autres points, on a reconnu de belles mines de soufre. Deux seules sont exploitées sur une petite échelle et en vases clos; elles livrent au commerce du soufre pur.

Le gouvernement autrichien, en Gallicie, près de Cracovie, exploite aussi une mine de soufre d'une grande étendue, celle de Dobo, dont le minerai peu riche donne lieu à une exploitation peu fructueuse.

La fabrique de produits chimiques de Fiume, sur le littoral hongrois, présente à l'Exposition du soufre naturel, provenant des mines de la Carinthie.

L'île de Milo, en Grèce, renferme une mine de soufre qui fournit un minerai riche à 40 pour 100, dont on ne retire cependant que peu de produit.

Dans le pachalik de Tripoli, il existe une mine de soufre, très-importante au point de vue de l'abondance et de la richesse du minerai. Ce gisement avait été, il y a dix ans, l'objet d'une concession qui n'a pas eu de suite.

Dans l'isthme de Suez, au bord de la mer Rouge, et sur une étendue considérable, se trouve un des plus beaux gisements de soufre du monde, d'une exploitation facile et d'une richesse égale à celle du minerai de Sicile. Mais le manque absolu d'eau, joint au vent formidable qui règne près de neuf mois de l'année dans ce pays, y rendent très-difficile l'exploitation par le système des calcarones.

La province de Rio Grande, du nord du Brésil, a fourni aussi à l'Exposition Universelle des échantillons de soufre natif qui ne sont probablement qu'une bien faible partie de ceux que l'on pourrait trouver dans le nouveau monde.

Solfatares de Sicile. — C'est surtout en Sicile que se trouvent les gisements de soufre les plus importants. Il en est quelques-uns où le soufre semble, quand on l'en a extrait, se renouveler par suite de la décomposition du gaz hydrogène sulfuré, qui se dégage par les fissures avoisinant la partie du volcan en activité. Ce gaz, sous l'influence des laves, se transforme, en effet, au contact de l'air, en eau et en soufre, mais la presque totalité des gisements, bien qu'ils aient peut-être la même origine, ont été produits dans les temps géologiques.

Ces couches de soufre s'étendent sur une longueur de 250 kilomètres. Elles sont souvent superposées l'une à l'autre avec des épaisseurs qui varient de 1 à 8 mètres, et contiennent

du minerai d'une teneur moyenne de 30 pour 100 en soufre. La gangue est tantôt calcaire, et tantôt gypseuse. Le minerai qu'on trouve plus bas paraît encore plus riche, mais il est alors plus friable.

Extraction du minerai. — Une pareille richesse semblerait devoir donner au soufre une faible valeur, mais de nombreuses causes tendent à en élever le prix. Ces mines, appartenant à des familles puissantes qui les affèrment, moyennant une fraction, un quart, le plus ordinairement, du produit qu'elles peuvent fournir, sont exploitées, en vertu de baux de courte durée, par des entrepreneurs. Ceux-ci sous-traitent à leur tour, moyennant une partie du minerai extrait, avec les ouvriers, qui ne font d'ailleurs d'autre travail que celui qui peut suffire à leurs besoins les plus indispensables. Personne ne se préoccupe de l'aménagement de la mine, personne ne peut songer à y introduire les moyens puissants d'exploitation auxquels on a universellement recours aujourd'hui. Qu'attendre, pour le bas prix du minerai, d'un mode d'exploitation qui consiste à pratiquer des descenderies fortement inclinées, pour rejoindre les couches de soufre, et au moyen desquelles des enfants de dix à douze ans, circulant dans les galeries, apportent au dehors le minerai en blocs sur leurs épaules, dans des corbeilles, quand il est brisé, et procèdent à l'épuisement des eaux au moyen de cruches transportées à la main? C'est à peine si, dans les exploitations les plus avancées, on a pratiqué des galeries horizontales, permettant l'assèchement du fond de la mine par l'écoulement des eaux dans les vallées. Plus rarement encore, a-t-on installé des machines à vapeur pour épuiser les eaux, et permettre ainsi de continuer, au-dessous du fond de ces vallées, les travaux entrepris sur les penchants des coteaux qui les enferment. Un pays dépourvu généralement de bois, et où l'absence de routes ne permet de transporter du combustible qu'à dos de mulet, offre des ressources bien limitées. Il y a bien peu à espérer, en ce moment

du moins, d'une population méfiante, qui regarde les étrangers d'un œil jaloux, et au milieu de laquelle ceux-ci, vu leur isolement, ne trouvent pas toujours une sécurité suffisante. Aussi, la plus grande partie de ces mines restent noyées après une exploitation très-limitée, et sur 1,018 solfatares, classées dans la statistique de la Sicile, il y a quelques années, plus de la moitié sont inexploitées. Il faut dire pourtant qu'une Société sicilienne vient de se former pour épuiser toutes les mines noyées de la province de Catane, et déjà 600,000 francs ont été dépensés en machines d'épuisement.

Exploitation du minerai. — Ce minerai, extrait avec si peu d'économie, est exploité sur le carreau même de la mine, d'une manière barbare, sans doute, mais que l'absence de bois dans ces localités et la difficulté d'y porter du charbon rendra peut-être longtemps nécessaire. C'est en brûlant une partie du soufre lui-même qu'on se procure la chaleur nécessaire pour fondre ou volatiliser l'autre partie.

Le procédé employé jusque dans ces dernières années consistait à former, avec le minerai brut, une meule du volume de 3 ou 4 mètres cubes, à y mettre le feu par le haut et à recueillir, par le bas, le soufre qui s'y rassemblait. Mais on conçoit qu'en opérant sur des volumes de minerai aussi restreints et dans lesquels la surface est proportionnellement si considérable, il fallait brûler la plus grande partie du soufre pour n'en extraire qu'une faible portion. Aussi, la substitution aux méthodes anciennes de l'emploi d'espèces de fours, appelés *calcarones*, où l'on peut opérer sur un volume beaucoup plus considérable de minerai, doit être regardée comme une amélioration très-notable dans une exploitation qui est susceptible d'en recevoir tant d'autres encore. Elle est due à M. Tucci, inspecteur scientifique de ce genre de travaux pour les provinces de Catanisette et de Catane.

Ces calcarones sont des fours formés d'un simple muraillement circulaire, élevé sur une sole qui, selon la nature des

gangues, présente une inclinaison de 20 à 45 degrés, de manière à ce que le soufre visqueux qui va se rassembler sur son fond puisse s'écouler. Ce mur, de 0m30 d'épaisseur, a 3 mètres environ de hauteur à la partie déclive de la sole où le soufre fondu va se réunir, et d'où il s'écoule au dehors au moyen d'un trou de coulée. Des pierres calcaires, recouvertes de dalles grossières, permettent de ménager, derrière ce trou de coulée, dans le four, un espace vide qu'on prolonge sous la forme d'un canal diamétral, muni de plusieurs branches obliques, au moyen de morceaux de minerai disposés avec quelque soin. Ce premier lit est recouvert de minerai, dont les plus gros fragments se placent au centre, en ménageant, de loin en loin, des vides pour permettre l'irradiation de la chaleur, et empêcher des obstructions. Le minerai menu est placé à l'extérieur, et le tas qu'on peut élever, d'autant plus grand que le minerai est en plus gros morceaux, est recouvert d'une chemise de débris d'une calcination antérieure, au travers de laquelle va filtrer l'air qui alimentera la combustion. C'est dans la petite base supérieure du cône tronqué qui s'élève au-dessus du muraillement qu'on creuse des cheminées de 0m30 de profondeur, par lesquelles on allume ce tas. On revêt celui-ci d'une couverte dont on varie l'épaisseur selon qu'on veut accélérer plus ou moins la combustion, en permettant à l'air un accès plus ou moins facile. On parvient ainsi, en brûlant un quart du soufre, à fondre les trois autres quarts, qui se rassemblent devant le trou de coulée et qu'on recueille dans des moules en bois ayant la forme d'une pyramide tronquée, et en lingots du poids d'environ 60 kilogrammes. Mais cette perte, d'un quart seulement du produit, n'a lieu que dans les opérations les mieux dirigées. Dans le plus grand nombre, on en brûle beaucoup plus, et l'on peut dire que, en moyenne, on ne recueille par les calcarones, en Sicile, sous la forme de soufre commercial, que la moitié de celui que contenait le minerai exploité, et par conséquent les 15 pour 100 environ du poids de celui-ci.

Quand l'opération marche régulièrement, un calcarone

contenant 1,000 mètres cubes de minerai commence à couler au bout de quinze jours, et l'opération totale dure trente ou quarante jours. Cette durée ne dépasse pas dix à douze jours quand les tas, ainsi qu'il arrive le plus souvent, ne sont que de 60 à 80 mètres cubes. Lorsque le refroidissement de la gangue est opéré, ce qui exige de dix à trente jours, selon la grandeur du four, on procède à une nouvelle opération dans le même calcarone, légèrement réparé, et qui peut ainsi servir presque indéfiniment.

Si l'on réfléchit aux singulières modifications que le soufre éprouve dans sa consistance par l'action de la chaleur, on ne peut s'empêcher de regretter que la rareté du combustible dans ces localités et l'absence de routes permettant d'en amener à bas prix, rendent peut-être indispensable l'emploi d'une méthode pourtant si peu rationnelle.

En effet, le soufre, qui, à 110 degrés, présente une grande fluidité, devient pâteux avant 200 degrés, et ne recouvre une liquidité visqueuse qui le rend à la rigueur capable de couler, que très-près de la température élevée à laquelle il s'enflamme et brûle; il se volatilise à 450 degrés. Or, dans les calcarones, la chaleur, qu'on ne peut toujours modérer et régulariser, amène une partie du soufre à la température de son ébullition. De là, des jets de flammes qui sortent de la masse entière, et des dégagements d'acide sulfureux qui empêchent de circuler sous le vent, et détruisent toute récolte à plusieurs lieues à la ronde. Le but auquel on doit tendre évidemment est de chauffer le minerai de soufre d'une manière uniforme, à une température peu supérieure à 110 degrés. On éviterait ainsi, outre les pertes occasionnées par la combustion, celles causées par la gangue qui reste imbibée d'une quantité d'autant plus grande de soufre que celui-ci présente moins de fluidité.

On pourrait probablement atteindre ce but en faisant brûler, à défaut d'un combustible différent, du minerai sulfuré lui-même, mais dans un fourneau approprié, et en conduisant dans de grandes chambres, pleines de ce minerai entassé, les gaz

de la combustion refroidis à la température la plus convenable, par leur passage dans un carneau. On pourrait peut-être aussi réussir en chauffant le minerai dans une solution saline, ne bouillant qu'à une température élevée ; l'eau mère des salines de Sicile pourrait servir à cet usage.

Appareil Faugère. — A défaut de ces modes d'opérer, auxquels on ne paraît pas avoir songé, un Français, M. Faugère, a essayé de chauffer des caisses en tôle, contenant le minerai, dans une étuve maintenue à une température convenable par un fourneau, disposé sous la sole, ainsi que par des tuyaux serpentant sur les côtés et dans lesquels se rendent les gaz de la combustion du bois de caroubier et d'olivier qu'il emploie. Il traite, dans chaque chambre, 1 mètre cube et demi de minerai. On peut faire deux fusions par vingt-quatre heures avec un poids de bois égal à 6 pour 100 du minerai traité.

Appareil de MM. Émile et Pierre Thomas.—Ce que M. Faugère a essayé d'obtenir par l'emploi de l'étuve, MM. Émile et Pierre Thomas ont proposé de le faire avec la vapeur à cinq atmosphères de pression, et ayant dès lors une température supérieure à celle qu'exige la fusion du soufre. Un cylindre en tôle, environné de bois pour éviter les déperditions calorifiques, de 0^m 80 de diamètre et de 4 à 6 mètres de longueur, est muni de rails sur lesquels on peut faire glisser des chariots remplis de minerai. Ce minerai est maintenu par une enveloppe de tôle trouée, concentrique aux parois du cylindre. Celui-ci étant chargé, on enlève le bout des rails dépassant le cylindre et on ferme hermétiquement. On fait alors arriver, par un tube communiquant avec un générateur à haute pression, de la vapeur d'eau à cinq atmosphères. On expulse d'abord l'air, et on laisse pendant l'opération une étroite issue pour chasser l'air et l'excès de vapeur d'eau. Le soufre fond et se rassemble dans un récipient conique en tôle ; au bout d'une heure, le minerai est épuisé On ouvre alors un robinet qui

envoie la vapeur dans un autre cylindre semblable ; elle en chasse l'air et prépare une nouvelle opération. Quant au récipient où s'est ramassé le soufre, on le démonte et on le roule dans la partie de l'atelier où on coule le soufre.

Les auteurs de ce procédé assurent qu'en opérant chaque fois sur un mètre cube on peut faire dix opérations par jour. Cet appareil est établi à Palerme, mais il ne paraît pas avoir encore fourni des quantités notables de produit d'une manière régulière.

Extraction du soufre par le sulfure de carbone. — La solubilité du soufre dans le sulfure de carbone est aussi devenue la base d'un procédé d'extraction du soufre qui est, à Naples, depuis deux ou trois ans, l'objet d'études suivies. Les industriels français qui s'y livrent emploient un appareil analogue à celui dont M. Deiss fait usage depuis longtemps pour séparer des marcs d'olives et des tourteaux de graines, l'huile dont ils sont imprégnés. Lixiviation du minerai de soufre par le sulfure de carbone, distillation de la solution pour opérer la séparation en soufre pur, et en sulfure de carbone qui peut servir à un nouveau lavage, tout cela se passe d'une manière méthodique et continue dans des vases hermétiquement clos. Le résidu de minerai imprégné de sulfure de carbone est ensuite dépouillé de l'excès de ce corps par l'action de la vapeur d'eau, et peut être remplacé par du minerai nouveau, sans qu'il y ait perte du dissolvant. Les appareils sont déjà construits dans des dimensions qui permettraient de produire plusieurs tonnes de soufre par jour. Mais les tâtonnements inséparables de toute création nouvelle, car le soufre qui cristallise ne comporte pas absolument l'emploi des mêmes dispositions que l'huile qui reste fluide, n'ont pas encore permis à ce procédé de prendre sa place dans l'industrie.

Quantités de soufre fournies par la Sicile.— Quel que soit le succès que l'avenir réserve à ces essais et à d'autres qui se

tentent encore pour obtenir d'une manière plus économique le soufre, soit par liquation, soit par distillation, on peut dire que, dans l'état présent de cette industrie, la totalité du soufre qui nous vient de Sicile a été extraite par les moyens grossiers que nous avons indiqués.

Et pourtant ce produit, ainsi obtenu, s'est élevé, par une progression croissante, de 46,000 tonnes, que la Sicile fournissait en 1832, jusqu'à 300,000 tonnes, qu'on en exporte aujourd'hui. Ce produit, qui vaut de 110 à 120 francs la tonne au port d'embarquement, coûte actuellement, rendu à Marseille, 135 francs, qui représentent la valeur du produit, les frais de port, et le droit à la sortie, qui est de 10 fr. 75 c. par tonne.

Cet accroissement dans l'exportation du soufre de Sicile a eu lieu malgré l'introduction, dans la fabrication des produits chimiques, de la pyrite, dont il se consomme, en Europe, 800,000 tonnes, représentant environ 250,000 tonnes de soufre pur. Cette énorme consommation s'explique par les divers usages du soufre, notablement accrus, et principalement par son emploi pour le traitement de la maladie de la vigne. Ce traitement, qui a heureusement surmonté toutes les routines, s'est répandu dans la plupart des pays vinicoles, où il se maintient en permanence, avec avantage, même quand la maladie semble avoir presque disparu.

Comparaison du prix du soufre des solfatares et du soufre des pyrites. — Si l'on fait la part des améliorations que doivent peu à peu apporter, dans la fabrication du soufre, les conditions nouvelles dans lesquelles se trouve aujourd'hui la Sicile, si l'on songe quelle économie ne peuvent manquer d'amener, dans l'extraction du minerai les pratiques perfectionnées de l'art du mineur, et, dans son exploitation, le succès des méthodes rationnelles que l'on essaye en petit aujourd'hui, si l'on fait le compte de ce que peuvent produire d'abaissement dans le transport aux ports d'embarquement, fait aujourd'hui

à dos de mulets, et coûtant presque autant que le prix du soufre sur le carreau de la mine, les routes et les chemins de fer qui doivent tôt ou tard se construire dans ce pays, placé aujourd'hui dans des conditions nouvelles, on concevra que le prix actuel du soufre se présente comme un maximum qui, dans un avenir peut-être prochain, doit être très-notablement abaissé.

Or, il suffirait que ce prix descendît à 120 francs la tonne, pour qu'on vît la presque totalité des industriels qui fabriquent l'acide sulfurique, pour un usage quelconque, renoncer à la pyrite, et revenir à l'emploi du soufre; c'est ce qui se fait déjà dans quelques usines, où, malgré le plus haut prix du soufre de Sicile, on le préfère pour la fabrication de l'acide sulfurique destiné à quelques usages spéciaux.

En effet, quand on fait le compte, par tonne, du renchérissement qu'apportent au soufre des pyrites la plus grande proportion du nitrate employé, la nécessité de faire usage d'appareils de plus grandes dimensions, leur usure rapide, leur rendement toujours moindre, on arrive, même en négligeant les inconvénients que peut présenter l'arsenic, à une somme qui, dans les localités situées de la manière la plus favorable à l'emploi des pyrites, ne peut être au-dessous de 20 à 30 francs par tonne. Il faut donc augmenter de cette somme le prix auquel revient, rendu dans la plupart des usines, le soufre contenu dans un minerai, coûteux à transporter et qui ne fournit pas, en moyenne, plus de 40 pour 100 de matière utile. On arrive, en faisant cette addition, à un chiffre tel que l'abaissement à 120 francs la tonne du produit des solfatares permettrait la réintroduction, dans la presque totalité des usines, du soufre de la Sicile. Cette contrée, par une exploitation bien aménagée, pourrait en fournir des quantités presque indéfinies. La fabrique du plan d'Aren, près Marseille, qui avait abandonné le soufre pour les pyrites, se dispose à marcher de nouveau au soufre. M. Tennant, en Angleterre, a commencé aussi à substituer aux pyrites le soufre de Sicile, qui revient à Glasgow à 137 francs la tonne.

Chambres de plomb marchant au soufre. — Produire dans des chambres de plomb de petite dimension, et dès lors peu coûteuses, le plus possible d'un acide sulfurique non arsénical, et propre à être employé dans les usages les plus divers, telle est la première condition que doit remplir l'industriel qui veut rendre à une localité le service éminent d'y introduire une fabrication d'acide sulfurique. Les alcalis amenés à l'état solide sont d'un emballage et d'un transport faciles, et peuvent pénétrer partout; il n'en est pas de même des acides contenant toujours beaucoup d'eau qui diminue leur richesse réelle, et qui sont expédiés nécessairement dans ces vases inattaquables de verre ou de grès, si fragiles et si coûteux. Aussi, peut-on dire que la construction d'une chambre de plomb, dans un pays quelconque qui n'en possédait pas, marque le moment du réveil de l'industrie chimique dans cette localité, et peut être regardée comme un service notable, quoiqu'il y soit souvent bien mal apprécié. Peu à peu, autour des chambres de plomb, se développent d'autres usines, qui n'auraient pas plus leur raison d'être, si elles ne trouvaient pas les acides sur place, que les usines mécaniques loin du charbon ou des cours d'eau.

Il nous suffira, pour faire apprécier la vérité de ces assertions, de citer ce qui s'est passé à Bordeaux à la suite de la fabrication d'acide sulfurique qu'y a introduite M. Fournet, industriel distingué, dont le mérite est bien supérieur à l'importance de son établissement, importance dont le Jury s'est préoccupé peut-être d'une manière trop exclusive, en ne lui donnant que la récompense qu'il a reçue. Au moyen d'appareils disposés d'une manière très-intelligente, et dans lesquels les gaz sont obligés de circuler plus d'une fois dans des tubes pleins de coke, afin de constituer un mélange bien homogène, M. Fournet parvient, avec un volume de chambre de 400 mètres, à brûler en moyenne 500 kilogrammes de soufre, qui donnent trois fois leur poids d'acide sulfurique, évalué en acide monohydraté; ce rendement est presque égal au rendement théorique.

Combustion des pyrites.—Quel que soit, du reste, l'abaissement de prix que l'avenir réserve au soufre des solfatares, la fabrication de l'acide sulfurique, surtout pour la production de la soude, dans les grand centres industriels, a lieu aujourd'hui exclusivement avec la pyrite.

Depuis 1862, s'est généralement introduit en France l'emploi des fours à cuve profonde, qui étaient recommandés dans le rapport précédent. Ils permettent de recevoir un lit de pyrite de près de 1 mètre d'épaisseur, et sont disposés de manière à ce que l'entrée de l'air sous la grille puisse être réglé d'une manière rigoureuse. Nous n'insisterons pas sur ces appareils, aujourd'hui bien connus. Mais ce qui, depuis l'exposition précédente, a donné lieu à de nombreuses tentatives, c'est la recherche de nouveaux appareils pour brûler la pyrite menue. Les fours variés, déjà rappelés dans le rapport de 1862, se sont augmentés, depuis cette époque, de nouvelles dispositions que nous allons décrire.

Pyrites menues. — Il faut distinguer deux sortes de pyrites menues ; celle qui résulte du travail du mineur et du terrassier qui débitent les gros blocs en fragments de la grosseur d'un œuf, et celle qui, comme à Chessy, se trouve dans l'intérieur de la mine, sous la forme de petits cristaux juxtaposés, et susceptibles de se séparer avec facilité.

Pour le menu de la première espèce, le mélange avec une quantité d'argile, qu'on peut réduire à 5 pour 100, permet d'en faire des mottes, qu'une fabrication bien entendue peut fournir, par main d'homme, à 2 francs la tonne, et qui coûteraient encore bien moins si elles étaient faites par les machines. Si ces mottes superposées sont, comme à l'usine de Salindres, brûlées dans un four spécial, on peut les exploiter sans difficulté et les obtenir au même degré de désulfuration que le reste de la pyrite, c'est-à-dire en ne laissant, dans les résidus, que 4 à 5 pour 100 de soufre non brûlé. Mais il ne faut pas, comme autrefois, brûler ces mottes en les plaçant dans le four par-

dessus du minerai en fragments. La pyrite en poudre, à cause de sa ténuité, remplirait les interstices et intercepterait la circulation de l'air. Quant au menu que fournit la mine de Chessy, cette quantité d'argile serait insuffisante et de là est née, pour la Société Perret fils et Olivier qui exploite cette pyrite et la répand dans un si grand nombre d'usines, en France, la nécessité de construire un four perfectionné où cette pyrite menue pût être brûlée sans addition d'argile.

Fours de M. Michel Perret pour la combustion de la pyrite menue. — M. Michel Perret, qui, dans l'usine de son père, Claude Perret, a le premier fabriqué, en France du moins, l'acide sulfurique par la combustion directe des pyrites, a introduit pendant ces dernières années, dans l'industrie, un four nouveau, adopté déjà par beaucoup d'usines employant la pyrite de Chessy. Un petit modèle de ce four, coupé dans le sens du grand axe, de manière à ce que chacun pût se rendre compte de sa construction, était exposé dans la vitrine de la Société Perret, qui laisse libéralement jouir l'industrie des produits chimiques de tous les perfectionnements qu'elle y introduit elle-même.

A une petite distance de la couche de pyrites en fragments brûlant dans le four à cuve ordinaire, est placée une sole en terre réfractaire, formée de ces grandes briques de 6 centimètres d'épaisseur dont on se sert dans les verreries pour étendre les verres à vitres. Concevons maintenant sept autres soles de ce genre séparés par un intervalle de 10 centimètres, fixées dans une maçonnerie où sont ménagées des ouvertures disposées de manière que le courant d'air provenant des pyrites grillées puisse, en serpentant, lécher la surface de la pyrite, ou en poudre, ou en petits morceaux, déposée sur chacune de ces soles. Cette couche de pyrites, échauffée par la combustion de pyrites précédentes, brûlera, soit par l'introduction directe de l'air dans sa masse, soit par une espèce de cémentation qui met trente-six heures, avant de devenir assez complète, pour que le ré-

sidu ne renferme plus que 4 à 5 pour 100 de soufre non brûlé.

Comme on devait s'y attendre, la température s'élève d'autant plus qu'on s'approche de la couche supérieure. Le nombre de huit soles disposées d'abord par M. Michel Perret lui a paru récemment pouvoir être dépassé, et il a construit des appareils de ce genre, dans lesquels il a pu faire intervenir d'une manière utile, jusqu'à seize de ces surfaces en briques réfractaires. Mais leur superposition donnant lieu à des fours trop élevés, il a divisé ces seize soles en deux massifs, construits sur un même plan à côté l'un de l'autre, de manière à ce que le gaz de la huitième sole supérieure, conduit par un carneau, pût aller à son tour passer sur la surface de la couche inférieure de la seconde rangée. La température s'élève dans ces fours, elle croît depuis la cuve ou brûle la pyrite en fragments jusqu'à la sole la plus élevée, ce qui montre avec quelle facilité l'air pénètre dans le mélange de pyrite en poudre et en grains qui occupe sur les soles une épaisseur d'environ 3 centimètres.

On conçoit que, pour que la circulation de l'air ait lieu dans le sens désiré, il faut qu'il ne se trouve pas d'autres ouvertures que celles qui sont dans la maçonnerie, sur le côté de ces soles, et que cet air ne puisse ni s'introduire ni circuler dans le sens de leur grand axe. La chose est facile pour la partie postérieure, car il suffit de faire encastrer la brique dans le mur du fourneau. Mais une pareille disposition ne peut s'appliquer à la partie antérieure par laquelle doit s'opérer le chargement et le déchargement du minerai, au moyen de portes correspondant à chaque sole.

Pour cela, on laisse un intervalle entre la partie antérieure de la sole et le mur, intervalle qui, lors du chargement de la sole inférieure, se remplit de poussier retenu par un registre fermé. Dans le chargement de la deuxième sole, on fait tomber aussi du poussier qui, s'appuyant sur le tas inférieur, sur le mur de devant et sur la sole même, y forme un petit talus, et ainsi de suite pour les différentes soles, en montant. Veut-on pro-

céder au déchargement, on ouvre ce registre; le poussier qui le recouvrait tombe dans les appareils destinés à le recevoir; une raclette nettoie la sole et fait aussi tomber la poudre dans cette cavité par une manœuvre qui se reproduit pour chaque sole successive. La charge a lieu toutes les trente-six heures; pendant ce temps on brûle 1,000 kilogrammes de pyrite menue. Comme la charge ne peut s'exécuter instantanément, elle permet, pendant qu'elle a lieu, le passage d'un excès d'air, et peut-être, est-ce la cause qui explique le fait contesté d'ailleurs, mais qui est affirmé cependant par quelques fabricants, qu'il faut avec ce système de four, employer en nitrate 1 pour 100 en plus du soufre brûlé.

Grillage des minerais sulfurés. — Le grillage des minerais sulfurés, qui, dans le plus grand nombre des cas, doit précéder l'extraction du métal, donne lieu, à la fois, à la production d'oxydes métalliques et à un dégagement d'acide sulfureux; il n'est donc pas étonnant que les fabricants de produits chimiques aient emprunté quelques appareils de ce genre à la métallurgie.

M. Sterry Hunt, chimiste éminent du Canada, a publié dans le journal *les Mondes* et communiqué à la Société d'encouragement, une méthode par laquelle M. Welpley et Stovet de Boston sont parvenus en Amérique à griller les minerais cuivreux et à les transformer en oxydes dont le métal peut être isolé par la voie humide. Des appareils mécaniques spéciaux réduisent le combustible et la pyrite cuivreuse en poudre fine. Ce mélange de poudre, entraîné par un courant énergique d'air chaud, brûle avec une rapidité extrême, et en produisant une température des plus élevées, ce qu'explique suffisamment la surface considérable que chacun de ces grains présente au contact de l'air. Il se produit de l'oxyde de fer et de l'oxyde de cuivre, d'où l'on sépare le cuivre par des moyens spéciaux, en même temps que de l'acide sulfu-

reux qu'on absorbe sans l'utiliser, l'opération étant faite exclusivement au point de vue métallurgique.

Four de M. Gerstenhoffer. — M. Gerstenhoffer, ingénieur consultant des mines de Freyberg, a introduit dans l'industrie métallurgique un mode de grillage des sulfures pulvérisés, dont les fabricants de produits chimiques pourront tirer un excellent parti au point de vue de production de l'acide sulfureux, surtout quand on a à faire à des pyrites pauvres et qui ne contiennent que 15 à 20 pour 100 de soufre. Ce four, construit d'abord à Freyberg, commence à être employé par la Société de la Vieille-Montagne, pour griller les blendes. A Swansee, dans le pays de Galles, on en a déjà construit un grand nombre dans les usines à cuivre. Il commence aussi à être adopté, en France pour la production de l'acide sulfureux par les pyrites seules. L'usine de Chauny a commencé à s'en servir, et son habile directeur, M. Usiglio, est très-satisfait de son emploi. Il se compose d'une tour quadrangulaire de 80 centimètres de côté et de 6 mètres de hauteur, fermée par le haut et portant, au milieu de la face supérieure, une rainure de la longueur du côté du carré, au-dessus de laquelle se trouve placée une trémie de même longueur, qu'on maintient remplie de pyrites pulvérisées finement, et munie de deux rouleaux dont le mouvement de rotation, produit par une machine, détermine un écoulement régulier d'une lame de poudre de pyrite, tombant par la fente dans le four. Elle est reçue là sur un prisme triangulaire en terre réfractaire, encastré horizontalement dans les murs du four et présentant une de ses faces latérales dans une position horizontale; cette poudre s'y accumule de manière à faire à son tour un petit talus à section triangulaire dont la base recouvre la face horizontale du prisme. A partir de ce moment, la pyrite en poudre qui continue à couler se divise en deux nouvelles lames se deversant des deux côtés du talus; mais deux nouveaux triangles en terre

réfractaire, placés au-dessous de la même façon, reçoivent chacune de ces nouvelles lames de pyrite en poudre; celle-ci s'accumule et se déverse à son tour en de nouvelles lames en tombant sur de nouveaux prismes, où elle se divise encore de la même manière. Des trous placés sur les côtés, et que l'on ferme avec un petit tampon en terre réfractaire, permettent de voir ce qui se fait dans le four et d'y suivre l'opération; ils permettent aussi de graduer l'entrée de l'air. Un double fourneau, placé au fond de la tour, est allumé au commencement de l'opération seulement. On l'éteint quand la pyrite a commencé à brûler, et, à partir de ce moment, la combustion continue par la chaleur que développe la pyrite elle-même et qui devient par fois trop forte dans les parties supérieures. On conçoit que, par ces cascades successives, et en opérant, comme on le fait, avec vingt étages de prismes, la pyrite pulvérisée se trouve en contact, dans sa chute continue, avec de l'air nouveau, dans le moment où sa désulfuration est la plus avancée, ce qui contribue à rendre celle-ci aussi parfaite que possible. Aussi ce qui tombe sur la sole inférieure a-t-il perdu les 8/9 du soufre que contenait la pyrite, et ne renferme comme les fragments qui sont les mieux brûlés que 4 à 5 pour 100 de soufre échappé à la combustion. Il est question ici de pyrites dont la gangue est siliceuse ; quand elle est calcaire, il reste dans le résidu, outre la quantité de pyrites imparfaitement grillées, du sulfure de calcium et du sulfate de chaux, qui augmentent cette perte en soufre.

Quel que soit l'abaissement de prix que le soufre doive éprouver, ce genre de fours permettant de rendre le grillage des sulfures aussi parfait que possible, continuera à être employé dans certaines opérations métallurgiques telles que l'extraction du cuivre, celle du zinc, etc.; l'acide sulfureux qu'elles dégagent est un résidu qui, non-seulement a une certaine valeur, mais qui est nuisible, et qu'il faut, dans quelques localités, condenser à tout prix, ce qui se fait à la fois d'une manière

facile et fructueuse en le transformant en acide sulfurique, par l'emploi régulier des chambres de plomb.

Dans la localité de Swansee, où plusieurs fours Gerstenhoffer ont été construits, et dans laquelle on désulfure par jour 4,000 tonnes de minerais divers contenant 30 pour 100 de soufre, on a commencé à recueillir l'acide sulfureux, et ce point de l'Angleterre qui n'était jusqu'ici remarquable que par sa production métallurgique va devenir, par cette circonstance, pour les produits chimiques, un centre important de fabrication.

Utilisation des résidus de pyrite. — Quel que soit le degré de désulfuration qu'éprouve la pyrite par le mode de grillage le plus perfectionné, on conçoit que l'oxyde de fer qui en est le résidu doit constituer un minerai des plus mauvais. Cependant, à l'usine de Washington, près de Newcastle, M. Bell l'ajoute au minerai de fer dans le four à griller et le tout passé ensuite dans le haut fourneau.

L'emploi des appareils de grillage que la maison Perret et fils utilise pour l'extraction du cuivre, permettrait aussi d'arriver à une désulfuration plus avancée. Quelques essais qu'elle a tentés font même espérer que l'intervention d'une petite quantité de chlorure de sodium permettrait de rendre cette désulfuration à peu près complète, et d'employer ces minerais artificiels à la fabrication d'un fer susceptible d'un bon emploi. Quand ce produit, qui n'est aujourd'hui, pour le fabricant d'acide sulfurique, qu'un résidu inutile et encombrant, sera devenu la matière première d'une opération industrielle rémunératrice, le prix du soufre de la pyrite se trouvera diminué et l'exploitation du soufre des solfatares aura à faire de plus grands efforts pour récupérer dans les fabriques la place qu'elle occupait d'une manière exclusive, il y a une trentaine d'années.

Combustion comparée du soufre et de la pyrite. — Le rendement, à quantité égale, d'acide sulfureux introduit dans les

appareils, est toujours moindre, les autres conditions restant aussi les mêmes, avec la pyrite qu'avec le soufre, et les dimensions plus grandes données aux chambres de plomb ainsi que la quantité plus grande de nitre que l'on y consomme ne rétablissent pas complétement l'équilibre.

Cette déperdition plus grande est due à deux causes : à la température plus élevée des produits gazeux, quand ils pénètrent dans les chambres à la suite d'une combustion trop active, et à la plus grande quantité de gaz inerte qui circule dans l'appareil.

La dimension des fragments de pyrites influe sur la rapidité de la combustion ; ils ne doivent pas dépasser le diamètre d'un œuf et il faut séparer avec soin les fragments trop petits qui obstrueraient les interstices et gêneraient la circulation de l'air. Ce cassage de la pyrite se fait au marteau, mais l'Exposition renfermait plusieurs machines propres à casser le macadam des routes et qui s'appliqueraient sans doute avec avantage à la pyrite. Leur emploi diminuerait probablement un peu le prix de 1 fr. 50 à 1 fr. 75 la tonne que représente la main-d'œuvre employée pour cette opération.

La chaleur des gaz provenant de la combustion de la pyrite est un des inconvénients contre lesquels le fabricant ne se prémunit peut-être pas assez. En Angleterre, on l'évite en faisant arriver dans les chambres de plomb les produits gazeux circulant dans de longs carneaux. On recouvre en France, dans quelques usines, ces carneaux de plaques de fonte où l'on peut placer des chaudières en plomb propres à évaporer certains liquides. MM. Perret et Olivier qui, exploitant en commun les pyrites de Chessy, ont tout intérêt à en rendre la combustion la plus fructueuse possible pour les nombreux fabricants qui s'en servent, conseillent l'emploi d'un appareil composé comme une chaudière tubulaire, en plomb au lieu d'être en fer. Le gaz passant dans les tubes se refroidit au contact de l'eau dont ils sont entourés, et la chaleur abandonnée peut être employée utilement, car, il a suffi

à M. Olivier, après avoir opéré longtemps avec une caisse ouverte, de la fermer par la face supérieure, pour en former un véritable générateur qui peut alimenter les chambres elles-mêmes de toute la vapeur dont elles nécessitent l'emploi.

Une autre cause pour que les pyrites donnent en acide sulfurique un rendement un peu moindre que celui qui correspond au soufre brûlé, est l'augmentation de la quantité de gaz inerte croissant par suite d'une combustion qui ne se bornant pas à brûler le soufre, détermine aussi l'oxydation du fer.

Dans les usines qui utilisent, pour la combustion du menu, le four à cascades Gerstenhoffer, on détermine pour apprécier l'allure de cet appareil, la proportion d'acide sulfureux qui s'introduit dans les chambres, par le moyen d'analyses fréquentes qui seront adoptées sans nul doute tôt ou tard dans toutes les usines où l'on brûle la pyrite.

Un aspirateur puise à leur entrée dans la chambre les gaz qui sont forcés de passer par une solution titrée d'iode colorée par l'amidon. L'eau qui s'écoule de l'aspirateur recueillie dans un vase gradué apprend à quel volume de gaz étranger était mêlé l'acide sulfureux, dont le volume propre est facile à calculer quand on sait que, sous l'influence d'un poids donné d'iode, il s'est transformé en acide dithionique. La moyenne de ces analyses donne 9 pour 100 d'acide sulfureux qui, d'après la composition de l'air et de la pyrite, doit être mêlé à 79 d'azote et 8,5 d'oxygène; il serait resté douze de ce gaz si l'on avait brûlé du soufre.

On conçoit que cette analyse des gaz, à l'entrée, qui permet de juger l'allure des fours à pyrites, ne peut avoir lieu que dans les cas où l'on marche à l'acide azotique ou avec des fours nitrants construits à la base des chambres, mais on peut, dans tous les cas, utiliser l'analyse des gaz à la sortie. L'analyse de ces gaz, faite dans des conditions d'allure des chambres où le rendement en acide sulfurique, juge sans appel dans ces sortes de questions, laissait à désirer, a donné 6 à 6 1/2 pour 100 d'oxygène. Il serait utile que la proportion de ce gaz fût aussi amoindrie que possible, sans toutefois dispa-

raître entièrement, car sa présence est une garantie que le tirage n'entraîne pas de bioxyde d'azote, produit nitreux qui, n'étant pas absorbable par l'acide sulfurique dans la cascade Gay-Lussac, serait dès lors perdu. Mais il faut se rapprocher de ce terme autant qu'on le peut; car, si, au lieu d'absorber les 0,15 de l'oxygène, on en utilisait la totalité, on écoulerait, par la cheminée de la chambre 0,79 d'azote au lieu de 0,85 de gaz inerte ; ce gaz entraîne toujours des vapeurs d'acides sulfurés, et la chambre à volume égal donnerait ainsi plus de produit. La faible tension de l'acide sulfurique et des cristaux des chambres de plomb permet de se demander si cet acide perdu ne serait pas de l'acide sulfureux qui, délayé dans une trop grande quantité d'azote, aurait ainsi échappé à l'action des vapeurs nitreuses, bien qu'elles soient maintenues toujours en petit excès.

Entrée de l'air dans le four à pyrite. — C'est surtout en modérant, avec le plus grand soin, l'entrée de l'air sous la grille de fours qu'on peut parvenir à ce résultat, et l'histoire des tâtonnements, qui ont précédé l'introduction de soufre des pyrites dans la fabrication de l'acide sulfurique, offre un exemple saillant de l'utilité de cette pratique.

On sait qu'à la suite des insuccès de Clément Desormes, pour utiliser la combustion de la pyrite mêlée au charbon, M. Michel Perret, l'un de nos industriels les plus distingués, introduisit, dans l'usine de son père, à Lyon, la combustion de cette pyrite seule dans des moufles ; elle y marcha d'une manière faiblement rémunératrice pendant quelques années. M. Olivier était alors associé de M. Perret pour l'extraction du cuivre de ces pyrites, et la dépense occasionnée par leur grillage devait être diminuée de la valeur de l'acide sulfurique produit. Il avait donc tout intérêt à atténuer les dépenses de cette fabrication, ce qui l'amena à construire, dans la même usine, le four à cuve, analogue à celui que nous employons aujourd'hui, et à y brûler de la pyrite seule, en utilisant la chaleur qu'elle développe dans sa propre combustion.

Chauffée trop vite, la pyrite fondit, mais, en voyant le but dépassé, MM. Perret et Olivier comprirent bien qu'il suffisait de modérer l'action pour réussir. Grâce aux tâtonnements bien dirigés de M. Baptiste Perret, une usine des environs de Lyon marcha bientôt par les procédés actuels, en ne donnant, il est vrai, que des faibles rendements, ce que MM. Perret et Olivier attribuaient à un tirage imparfait. Ils eurent la pensée de l'activer par l'emploi d'un ventilateur, mais ce rendement devint à l'instant même si faible qu'il indiqua clairement la nécessité de changer complétement d'allure. Le ventilateur fut immédiatement supprimé; on obtura rapidement les alandiers, et, pour aller plus vite, on le fit avec des planches garnies de peaux de mouton, et serrées par des étais. La marche devint à l'instant régulière, et la substitution de la pyrite au soufre fut ainsi acquise à l'industrie des produits chimiques, progrès capital, auquel chacun des associés de la maison Perret et ses fils ont apporté leur part. M. Michel Perret, en utilisant la combustion de la pyrite dans des moufles chauffées au charbon, a montré que cette substitution était possible. M. Jules Olivier, en construisant le four actuel de manière à supprimer le combustible, a indiqué la voie qui devait la rendre fructueuse. M. Baptiste Perret a suivi cette voie avec persévérance et un certain succès. C'est par leurs recherches communes que la condition capitale de modérer l'entrée de l'air a été bien comprise. MM. Perret et Olivier assurent que, par une meilleure construction des fours, permettant une combustion plus ménagée, sous l'influence d'une température mieux réglée par la marche de l'appareil lui-même, ils obtiennent en acide sulfurique, évalué à 66°, 126 pour 100 du poids de la pyrite, ce qui suppose que, sur 45 de soufre qu'elle contient, on en utilise 42. Ce rendement considérable, moyenne de la combustion des 23,000 tonnes de pyrite qu'ils brûlent (quantité décuple de celle qu'ils consommaient il y a dix ans) pour alimenter aujourd'hui les 45,000 mètres cubes de chambres qu'ils possèdent, leur est du reste personnel, et les consom-

mateurs nombreux qui, en France, ont brûlé les 47,000 tonnes livrées, en 1866, au commerce par MM. Perret n'ont pas eu un rendement tout à fait aussi élevé.

C'est pour avoir méconnu les inconvénients de l'introduction d'une trop grande quantité d'air, dans les appareils à acide sulfurique, que Clément Desormes a très-probablement échoué, dans ses premiers essais pour brûler la pyrite. La dose d'acide carbonique, qu'on introduisait dans les chambres, ne peut-être regardée comme la cause de son insuccès, quand on pense que, dans certaines usines, on brûle de la pyrite qui contient jusqu'à 20 pour 100 de calcaire. Décomposé pendant le grillage, ce calcaire doit amener, dans les chambres de plomb, plus d'acide carbonique que n'en introduisait Clément Desormes par la combustion du charbon. Ce gaz est nuisible sans doute, comme tout gaz inerte, mais n'empêche pas cependant les appareils de marcher d'une manière fructueuse.

Fours nitrants. — Si le mode de régler d'une manière rigoureuse l'entrée de l'air dans le four à pyrite, peut apporter une modification utile dans la fabrication de l'acide sulfurique, le bon emploi du nitre n'est pas un objet moins important. On a commencé, en France, à introduire l'usage de ces fours nitrants, employés en Angleterre, et recommandés dans le précédent rapport; malgré quelques difficultés qu'on avait rencontrées dans l'origine, leur emploi, dans quelques cas, a donné de bons résultats. Le fabricant ne doit pas se rebuter par les tâtonnements indispensables et les difficultés qui surgissent, quand on introduit des modifications dans des appareils dont la marche ne peut pas être interrompue. C'est une pratique éminemment rationnelle que de produire les vapeurs nitreuses dans un four particulier, placé à l'extrémité du carneau qui amène l'acide sulfureux, et de les introduire avec lui dans un premier tambour. Cette pratique évite les déperditions d'acide sulfurique au travers de la maçonnerie des carneaux qui en sont promptement altérés, vapeurs qui rendent dans

certains moments l'atmosphère d'une fabrique si insalubre ; la respiration de l'air contenant de l'acide sulfureux, n'est rien, en effet, en comparaison de ce que produit celui que rend opaque un brouillard d'acide sulfurique. En faisant rendre les gaz dans un premier tambour précédant les chambres, on trouve en même temps l'avantage de laisser déposer la poussière d'oxyde de fer, et, si les pyrites contiennent du thallium, d'y concentrer ce corps, et d'y recueillir une matière que l'industrie pourra utiliser ; substituée à la potasse, dans la confection d'un cristal plombeux, et douée d'un énorme pouvoir réfringent, elle pourrait, selon M. Lamy, recevoir un emploi des plus utiles dans la fabrication des verres d'optique.

Marche à l'acide nitrique. — Mais l'emploi de ces fours nitrants ne peut-être regardé que comme un acheminement à quelque chose de plus rationel encore et de plus radical, la substitution aux nitrates de l'acide nitrique, extrait d'avance. Cet acide, s'écoulant par un vase de Mariotte, dans le premier tambour de la chambre, ne donne, sous l'influence de l'acide sulfureux, que des produits nitreux utiles. Il ne se dégage plus alors du protoxyde d'azote et parfois même de l'azote, qu'une réaction trop vive peut développer dans les marmites à nitrate, quand l'absence de soins les laisse s'échauffer jusqu'au rouge. L'opération prend ainsi une régularité parfaite et détermine une économie dans le nitre, qui compense, et bien au de là, les frais que nécessite l'extraction préalable de l'acide nitrique.

Quant au mode de division de cet acide, les méthodes varient suivant les usines. Tantôt, comme à Chauny, l'acide coule sur une cascade composée de gouttières de verre inclinées en sens inverse l'une de l'autre, de telle manière que ce qui n'a pas disparu sur la première se déverse sur la seconde et ainsi de suite. Tantôt, comme l'a fait M. Fournet, à Bordeaux, on utilise des terrines de grès renversées et placées dans d'autres posées sur leurs fonds ; quand l'écoulement régulier de

l'acide nitrique a rempli ces dernières, elles le déversent sur le fond d'une nouvelle terrine retournée aussi. Quelle que soit la forme de ces appareils, ils doivent remplir une condition commune, il faut que le nombre des éléments soit suffisant pour qu'il ne puisse pas couler directement dans la chambre de l'acide nitrique indécomposé.

Appareil Gay-Lussac. — Il est aussi une pratique qui tend à se généraliser de plus en plus dans les fabriques françaises et qui commence à s'introduire dans quelques usines d'Angleterre, c'est l'emploi de l'appareil Gay-Lussac, destiné à condenser une partie notable des vapeurs nitreuses, dont il faut toujours un certain excès, à la sortie des chambres, pour donner la garantie qu'il ne se perd pas d'acide sulfureux.

Quand, dans un appareil, dans lequel on brûle du soufre, on emploie 6 à 6, 5 de nitrate pour 100 de soufre brûlé, on peut n'en dépenser que 4 à 4, 5, au moyen de l'appareil Gay-Lussac. L'appareil marche-t-il par la combustion de la pyrite, au lieu de 10 à 11 de nitrate pour 100 de soufre utilisé, on peut, avec un appareil Gay-Lussac fonctionnant bien, n'en consommer que 6 à 6,5 pour 100. Ce n'est pas la valeur totale de nitrate économisé qui constitue la différence réelle de prix entre les deux marches. L'acide sulfurique qu'il faut employer à 61° ou 62° pour dissoudre les vapeurs nitreuses, exige des frais de concentration. Il faut monter cet acide au sommet de la colonne absorbante. Ce retour de l'acide sulfurique nitreux dans la première chambre exige une surveillance continue, pour que l'acide nitrique que donne le vase de Mariotte, ne fasse, en se roulant, que compléter les produits nitreux nécessaires à la marche convenable des chambres. Mais en tenant, de tous ces frais, un compte bien complet, on est encore loin de l'économie que représente la diminution du nitrate. L'emploi de l'appareil Gay-Lussac doit donc devenir général dans les fabriques qu'on pourrait appeler savantes, et où on cherche à perfectionner, autant que possible,

les procédés, tandis que la méthode ordinaire continuera à être suivie dans celles qui espèrent surtout leurs avantages de la quantité de matières produites par les procédés les plus simplifiés et de la masse des capitaux mis en jeu.

Extraction du soufre de pyrites. — Nous ne terminerons pas ces indications sur l'emploi des pyrites, sans rappeler qu'elles continuent à fournir, outre les produits de leur combustion, du soufre lui-même qu'elles laissent vaporiser pendant leur distillation. Cette opération paraît ne s'être enrichie, depuis l'Exposition dernière, d'aucun perfectionnement, mais il semble qu'elle s'est beaucoup étendue; au lieu de la seule usine de Fahlun, en Suède, qui exposait ce produit en 1861, un grand nombre d'autres fabriques ont, cette année, présenté du soufre pur, comme provenant de la pyrite.

Soufre de la purification du gaz de l'éclairage. — Le gaz de l'éclairage peut aussi fournir une petite quantité de soufre, dans sa purification par le procédé Mallet. Ce procédé, mis d'abord en pratique en France, s'est répandu partout d'une manière si universelle qu'on est disposé à croire qu'il date de l'origine même de l'éclairage au gaz, en oubliant le nom de son inventeur véritable que nous nous faisons un devoir de rappeler ici.

Le procédé Mallet consiste à épurer le gaz de l'éclairage au moyen du sesquioxyde de fer. L'acide sulfhydrique qu'il contient est transformé par cet oxyde, en sulfure, qui, s'oxydant à son tour par l'action de l'air, mais à une température peu élevée, produit, non du sulfate de fer, comme on aurait pu le supposer, mais du soufre, et de l'oxyde de fer régénéré et propre à une nouvelle opération. On conçoit qu'à chaque transformation de ce genre, la masse s'accroissant de tout le soufre déposé, sans que l'oxyde de fer ait augmenté proportionnellement, ce mélange finirait par ne plus pouvoir servir à l'épuration. En Angleterre, on le vend alors aux fabricants d'acide

sulfurique, qui utilisent, en les brûlant, les 40 pour 100 de soufre qu'il peut contenir au maximum. Cette pratique, malgré les espérances exprimées dans le rapport de 1862, ne s'est pas encore répandue en France, et la Compagnie parisienne d'éclairage par le gaz, en mettant, dans sa vitrine, du soufre provenant de cette source, indiquait plutôt la voie dans laquelle elle désire s'engager, que ce qu'elle a fait réellement jusqu'ici. Les fermetures hydrauliques des appareils à gaz en France sont moins profondes que celles qu'on emploie en Angleterre, et ne peuvent supporter une aussi forte pression. Il résulte de là que, tandis que, dans ce dernier pays, on peut se servir d'oxydes naturels, quoi que ceux-ci en se tassant rendent la circulation du gaz plus difficile, il faut, en France, faire intervenir un mélange d'oxyde régénéré avec de la sciure de bois, matière qui pourrait nuire dans la combustion de ce soufre employé à produire de l'acide sulfureux. Mais il est probable qu'on pourra, quand on le voudra bien, par une lévigation convenablement exécutée, séparer cette sciure du soufre lui-même, et montrer que nous ne sommes pas moins attentifs que nos voisins, à tirer parti de tout ce qui est utilisable.

Concentration de l'acide sulfurique. — La concentration de l'acide sulfurique dans le verre, signalée dans le rapport de 1862 comme très-répandue en Angleterre, ne se continue plus guère en France. Ce sont les appareils en platine qui, malgré leur prix élevé, sont généralement employés. Ces appareils se sont notablement perfectionnés, surtout par les soins de MM. Johnson, Matheys et Cie, de Londres, qui appliquent avec un plein succès le traitement métallurgique du platine de MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray. Ils ont donné à l'alambic une forme évasée telle que, le fond seul de l'appareil étant exposé à l'action directe du feu, les autres parties ont pu être notablement amincies, et le poids de l'alambic considérablement réduit.

L'ébullition qu'on rend très-énergique, pour tirer parti

d'un appareil si coûteux, projette une foule de gouttelettes d'acide qui, entraînées mécaniquement, se rendaient dans le serpentin. En inclinant, comme ils l'ont fait dans leurs derniers appareils, le col de l'alambic vers la cucurbite, ils ont rendu possible une rétrogradation de ces gouttelettes et évité cet inconvénient. MM. Johnson et Matheys soudent aussi le platine sur lui-même, et, supprimant ainsi l'emploi de l'or, ils ont ainsi apporté à ces appareils un perfectionnement notable qui exercera son influence sur le prix de l'acide sulfurique concentré.

L'acide sulfurique est employé pour beaucoup d'usages exigeant qu'on l'ait privé d'arsenic; on y parvient en opérant sur l'acide des chambres, soit avec du sulfure de Baryum, comme à Chessy, soit avec de l'acide sulfhydrique, ainsi que dans l'usine de M. Seybel, à Vienne, ou dans la grande usine de Freyberg. On emploie dans cette usine, pour produire ce dernier acide, un appareil composé de deux vases en plomb juxtaposés et communiquant par le bas, dont l'un est rempli de sulfure de fer, et l'autre d'acide On introduit ensuite le gaz produit dans une longue colonne pleine de coke, en même temps qu'on y fait couler l'acide des chambres, au moyen d'un déverseur intermittent qui l'étale dans toute la section et permet à l'acide sulfhydrique et à l'acide arsenical d'agir l'un sur l'autre. On proportionne le dégagement de gaz, qu'on peut modérer comme on veut, à la dose d'arsenic que contient l'acide sulfurique. Celui-ci s'écoule dans un vase de plomb, et après que le sulfure d'arsenic, qui le trouble, a été précipité par le repos, on procède à la concentration, dans le plomb d'abord, jusques à 61 ou 62°, enfin dans le platine.

L'arsenic n'est pas la seule impureté que l'on ait intérêt d'enlever à l'acide sulfurique; il importe pour quelques industries qu'il ne soit pas nitreux. On peut y arriver, soit avec le sulfate d'ammoniaque, dont l'efficacité est bien connue, soit, d'après M. Olivier, en mettant un peu d'alcool dans les chaudières en plomb où il se concentre. Quelques améliorations, dans la disposition en cascade de ces chaudières, permettent

aujourd'hui, dans les usines bien dirigées, de ne dépenser que 25 kilogrammes de charbon pour faire passer de 60 à 66° la dose d'acide représentant 100 kilogrammes d'acide monohydraté.

CHAPITRE II

SOUDE.

On sait que le principal usage de l'acide sulfurique consiste à transformer le sel marin en sulfate de soude, propre lui-même à donner du carbonate de soude, et que plus des cinq sixièmes de l'acide produit en France reçoivent cet emploi. Cette décomposition s'accompagne d'un dégagement abondant d'acide chlorhydrique que l'on condense, et qui devient à son tour la matière première d'autres produits.

Nous exprimions dans le rapport de 1862, l'espérance de voir bientôt introduire en France, pour cette transformation, l'emploi de ces fours dans lesquels le sel marin, devenu bisulfate dans un vase de fonte, voit sa décomposition se compléter dans une moufle où il se change en sulfate de soude neutre; l'acide chlorhydrique qui se dégage dans ces deux circonstances est pur, et susceptible d'une facile condensation. Cette espérance s'est réalisée, et l'usage de ces fours, répandus depuis dans notre pays, tend à y devenir général. Ils doivent être aujourd'hui exclusivement employés en Angleterre, ou des prescriptions rigoureuses exigent depuis quelques années la condensation presque complète de l'acide, ce qui ne pouvait avoir lieu, tant qu'il restait en partie mêlé aux gaz provenant de la combustion.

Ce sulfate de soude est ensuite transformé en soude brute par le procédé de Leblanc, qui, malgré le progrès de la chimie et la multiplicité des études dont la fabrication de la soude a été l'objet, reste encore sans rival depuis 80 ans. En effet, les tentatives à la suite desquelles on avait espéré pro-

duire directement le carbonate de soude d'une manière économique, en opérant directement avec le sel marin, et le carbonate d'ammoniaque, paraissent avoir été abandonnées.

On a indiqué récemment un procédé analogue qui consisterait à comprimer dans un appareil en fer de l'acide carbonique agissant sur un mélange de sel marin et de magnésie. Cette magnésie, transformée en bi-carbonate qui se dissout, donnerait ensuite, par double décomposition, du bi-carbonate de soude et du chlorure de magnésium, et celui-ci, décomposé par la vapeur d'eau, donnerait à son tour de l'acide chlorhydrique et de la magnésie qui rentrerait dans le roulement. Ce procédé n'a aucune chance de devenir pratique, et il est probable que, longtemps encore, on n'utilisera que la transformation du sulfate de soude en carbonate.

Fours tournants anglais. — Cette transformation s'effectue dans des fours bien connus auxquels on avait, dès 1862, en Angleterre, essayé de substituer des fours tournants (1) supportés par des galets, mus par une machine, et dans lesquels le mélange de sulfate, de craie et de charbon, se change, en soude brute sans le malaxage, à main d'homme, qui est la partie la plus pénible de l'opération. Les avantages que semblaient présenter ces fours ont été confirmés par l'expérience; elle a montré que leur emploi économise une partie notable de la main-d'œuvre et du charbon. Leurs dimensions se sont encore agrandies. Ce grand carneau, dans lequel se fabrique la soude, a aujourd'hui 5 mètres de long et $3^{m}85$ de diamètre extérieur. On y met d'abord le calcaire en gros fragments, à peu près comme il sort de la carrière, et on imprime au four un mouvement de rotation assez doux; on y ajoute ensuite le sulfate et le charbon et on accélère le mouvement; quand la cuisson est fort avancée, on fait tourner l'appareil plus vite. La cuite terminée, on écoule, dans une série de petits wagons, placés

(1) Rapport de 1862, t. I, page 163.

sur des rails, la soude obtenue et dont la masse est de près de 3 tonnes. Il faut un grand tirage, permettant à la combustion de la flamme de s'opérer dans toute la longueur du carneau dont la surface ne peut céder à la matière de la chaleur rayonnante comme dans les fours à soude ordinaires; la chaleur perdue est employée à l'évaporation des lessives. Dans l'usine de Jarrow chemical Company, à South-Shield, près de Newcastle, où ces fours avaient été introduits pour la première fois, on en a construit quatre nouveaux, et, plusieurs autres usines anglaises ayant commencé à adopter ce perfectionnement, il existe aujourd'hui quinze fours de ce genre fonctionnant en Angleterre. Cette adoption rapide est le caractère auquel on distingue les améliorations d'une utilité réelle et générale, d'avec celles qui, bien qu'on puisse contester les avantages qu'elles apportent, sont maintenues par les usines où elles ont pris naissance, objet d'une prédilection en quelque sorte paternelle. L'introduction de ces fours n'a pas encore eu lieu en France, et il est bien à désirer que quelques-unes de ces grandes fabriques de soude, dans lesquelles la main d'œuvre, pour la fabrication de la soude, devient tous les jours plus rare et plus coûteuse, se décident à faire quelques essais sérieux dans ce sens.

Théorie de la fabrication de la soude. — Quoique la fabrication de la soude artificielle s'opère depuis quatre-vingts ans sur une échelle toujours croissante, on n'a eu, pendant longtemps, que des données un peu vagues sur les phénomènes qui accompagnent sa production. Mais, depuis 1862, des travaux nombreux ont augmenté nos connaissances sur la véritable constitution de la soude brute, et permis d'expliquer quelques-uns des phénomènes qui ont lieu lors de sa lixiviation.

En Angleterre, les observations de MM. Unger, Gossage Kynaston; en France, le beau travail tout récent de M. Scherer-Kestner, confirmé et développé, sur quelques points par celui de M. Kolb, sont parvenus à jeter beaucoup de lumière sur

cette question aujourd'hui presque entièrement éclaircie. Sans vouloir entrer dans des détails qui seraient ici intempestifs, il suffit de dire que le sulfate de soude est transformé en sulfure de sodium, à une température relativement modérée, et, dès lors, avec dégagement d'acide carbonique seulement. Ce sulfure se décompose doublement ensuite avec le carbonate de chaux et donne du carbonate de soude et du sulfure de calcium que l'on croyait autrefois soluble, mais dont l'insolubilité, au moins quand il a été produit par la voie ignée, est aujourd'hui bien constatée. L'action pourrait, à la rigueur, s'exercer entre un équivalent de sulfate de soude, un de craie, et la dose de charbon indispensable pour la réduction; mais on ajoute généralement un excès de calcaire pour offrir plus de surface d'action au sulfure de sodium fondu; on emploie aussi un excès de charbon qui, brûlant dans la masse, contribue à en élever la température. Cet excès de charbon concourt aussi à décomposer, à la fin de l'opération, l'excédant de carbonate de chaux que contient le mélange. Il se produit, mais alors seulement, en même temps que de la chaux vive, un dégagement de gaz oxyde de carbone, dont la combustion indique que la cuite est terminée et qui, en se dégageant du sein de la masse pâteuse, lui donne cette porosité propre à rendre la lixiviation plus facile. Ce mélange constituant la soude brute est-il traité par l'eau, de nouvelles réactions s'établissent. Dans le premier moment, il donne des lessives contenant des traces de sulfure et de la soude caustique. Mais, à mesure que l'action de l'eau prolongée plus longtemps permet à la chaux de s'hydrater et d'agir, la quantité absolue de soude restant constante, on trouve, dans les lessives, moins de carbonate, plus de soude caustique, mais en même temps plus de sulfure, produit probablement par l'action de la soude libre sur le sulfure de calcium.

Désulfuration des lessives. — Si l'on évapore toutes ces lessives ensemble, ces sulfures brûlés dans le four à sel de soude redeviennent des sulfates et sont l'occasion d'une perte

sensible de degré. Mais, si on avait le soin de séparer les lessives fortes, qui se produisent dans le premier moment, de ces lessives faibles qu'on obtient en épuisant lentement la matière, les premières pourraient donner directement un sel plus pur, et les dernières devenir l'objet d'un traitement spécial qui les améliorerait à leur tour. Il y a déjà longtemps que M. Gossage, à qui l'industrie des soudes doit tant de perfectionnements utiles, avait indiqué ce traitement, et des expériences faites dans de grandes usines en France sont en ce moment dirigées vers ce but. Un courant d'acide carbonique dirigé dans ces lessives sulfurées permettrait en effet de saturer le caustique, de décomposer les sulfures, et même, s'il est en excès, de précipiter la silice et l'alumine qu'elles peuvent contenir. L'évaporation de ces lessives faibles désulfurées, commencée dans des générateurs, et complétée dans le four à sel de soude, pourrait ainsi produire des sels de soude de qualité supérieure, d'un titre plus élevé, et avec augmentation de puissance alcaline, car la soude, qui se trouve perdue dans le sel de soude ordinaire, à l'état de sulfate régénéré du sulfure, se retrouve dans ce cas à l'état de carbonate. Cette décomposition des sulfures prévenant leur transformation en hyposulfites, contribuerait aussi à mettre les sels de soude, ainsi produits, à l'abri du jaunissement qu'ils éprouvent quand ils contiennent des hyposulfites et du fer.

Cette désulfuration des lessives conseillée par M. Gossage, en 1853, a déjà été mise en pratique depuis un an à l'usine de M. Merle, à Salindres, par son directeur M. Brivet, non dans la production des sels de soude, mais dans une fabrication analogue, celle des potasses artificielles, et elle a donné des produits très-purs. Nul doute qu'elle ne contribuât aussi à améliorer la qualité de certains sels de soude. Il suffira pour cela d'obtenir économiquement de l'acide carbonique, et nous étudierons un peu plus loin les moyens nouveaux de production de cet acide que l'exposition actuelle a fait connaître ; mais on conçoit que ce mode d'épuration des lessives est sur-

tout applicable aux usines qui fabriquent des cristaux et ne pourrait s'introduire dans celles qui tirent leurs avantages de la causticité des sels de soude, causticité aussi utile au verrier et au savonnier qui emploient ces produits spéciaux, qu'elle serait nuisible à la conservation des tissus si on employait des sels caustiques pour le blanchissage.

Soude caustique. — La soude caustique, qu'il serait si désirable de voir s'introduire dans le commerce des produits chimiques, n'est pas encore fabriquée régulièrement en France. Notre mode de production des sels de soude se prête moins qu'en Angleterre à la préparation de cette soude par la méthode Gossage, décrite dans le rapport de 1862. Les proportions de soude caustique, obtenues par ce dernier procédé, paraissent, du reste, être restées stationnaires, si toutefois elles n'ont pas diminué. Dans beaucoup d'usines anglaises, on obtient de la soude caustique par la décarbonatation des lessives. On emploie naturellement à cet usage celles qui sont plus faibles, puisqu'elles sont déjà décarbonatées en partie ; mais elles sont en même temps plus sulfureuses. Au lieu d'employer à leur désulfuration les tourelles dans lesquelles on faisait circuler un courant d'air, M. Gossage a eu l'heureuse idée d'y introduire de l'air par son entraînement, au moyen de la vapeur. Un tube ouvert par les deux bouts plonge dans la solution qu'on veut désulfurer. Un jet de vapeur à haute pression, qu'on introduit dans la partie extrême de ce tube, détermine une entrée d'air, qui désulfure complétement la lessive en huit heures.

Les journaux technologiques ont indiqué, comme moyen de produire la soude caustique, l'action de la chaux sur le sulfate de soude sous pression; mais cette réaction, si elle est réelle, n'a pas encore pris place dans l'industrie. L'action de la chaux sur le fluorure de sodium, proposée par M. Tessié du Motay, n'a pas encore donné non plus de résultats industriels.

CHAPITRE III

ACIDE CHLORHYDRIQUE ET SES EMPLOIS.

La décomposition du sel marin par l'acide sulfurique, en même temps qu'elle donne du sulfate de soude, fournit, on le sait, des quantités considérables d'acide chlorhydrique.

Condensation de l'acide chlorhydrique. — La liberté complète qui existait en Angleterre en 1862, au sujet de la condensation de ces vapeurs acides a été remplacée à la suite d'un acte législatif, par des prescriptions sévères, dont la fidèle exécution est constatée par des inspecteurs spéciaux qui ont le droit de s'introduire dans les fabriques. La condensation du gaz acide exigée par la loi atteint les 0,95 de celui que représente le sel marin décomposé.

Pour déterminer le volume d'acide chlorhydrique contenu dans l'air qui s'échappe de la cheminée, on adapte à un tuyau coudé qui communique avec elle, un de ces petits ventilateurs dont on munit les carreaux supérieurs dans quelques appartements, et qui, par suite de l'aspiration que détermine le tirage, donnent lieu à un mouvement continu. Ce mouvement se communique à un petit soufflet en gomme élastique qui, se remplissant de l'air qu'il prend dans la cheminée, l'injecte dans un petit appareil de Woolf, contenant une solution titrée d'argent. Comme un compteur permet de connaître combien de fois le soufflet, dont la capacité est connue, s'est rempli et vidé, on peut déterminer facilement quel volume d'acide chlorhydrique cet air contenait.

M. Freyssinet, qui a publié par ordre du ministre du commerce et des travaux publics, un travail étendu et très-intéressant sur l'assainissement industriel et municipal en France, estime que, dans notre pays, une moitié de l'acide chlorhydrique produit échappe à la condensation, soit qu'on opère

encore dans le four Marseillais dit *bastringue*, où on ne peut en recueillir qu'une partie, soit qu'on le laisse perdre en totalité comme le font les établissements de Septèmes et de Berre, situés à une certaine distance de Marseille, et dans des localités spéciales où cette pratique peut être maintenue sans de sérieux inconvénients. Depuis 1866, date de la publication de ce rapport, les choses se sont bien améliorées ; l'introduction progressive des fours à moufle dans les usines de produits chimiques a rendu la condensation plus facile et plus complète, et le prix croissant du chlorure de chaux, a fait, pour engager les fabricants à marcher dans cette voie, plus que les prescriptions de l'administration et les demandes de dommages par les voisins.

Système des tourelles. — En Angleterre, on emploie exclusivement pour cette condensation des tourelles, souvent très-élevées, remplies de coke ou de galets siliceux, appareils que M. Gossage a si heureusement introduits dans l'industrie des soudes. M. Kestner, dans sa fabrique de Thân, dirigée avec tant d'intelligence et d'habilité par lui et ses gendres, est le premier qui les ait employés en France, exclusivement à tout autre moyen. Trois tours carrées de 18 mètres de hauteur et d'environ 1m 20 de côté, construites en grès des Vosges, bouilli dans le goudron, et qu'on pourrait remplacer dans d'autres localités, ou par des dalles de lave de Volvic, ou par des briques imprégnées aussi de goudron, sont remplies de coke jusqu'au huitième de leur hauteur. Après avoir traversé cinq cuves en pierre siliceuse, où une première condensation s'effectue, le gaz s'échappe de bas en haut et rencontre de l'eau qui tombe en pluie de haut en bas. Chaque tour est surmontée d'une petite cheminée débouchant à l'air libre et donnant issue à la quantité insensible de gaz qui ne se dissout pas. Une disposition analogue existe chez MM. Gayet et Gourjon, à Mazargues, et y donne aussi de fort bons résultats.

Système des bonbonnes. — Dans un grand nombre de fabriques françaises, on emploie encore le système des bonbonnes de 250 à 300 litres de capacité, au nombre de 60 environ, et dans lesquelles, au moyen de siphons ou de tubulures latérales réunies par un tube de caoutchouc, on fait suivre à l'eau une marche inverse de celle du gaz, de sorte que les vases les plus rapprochés du foyer donnent l'acide le plus condensé. Il est inutile de dire que, dans ces appareils, où il ne saurait exister de pression, le gaz acide ne traverse pas le liquide, mais il débouche à sa surface. Celle-ci doit être dès lors bien pure pour que la condensation ait lieu. Si dans la confection des luts avec du goudron et de l'argile cuite, on laisse tomber un peu de ce corps dans la bonbonne, la mince couche huileuse qui existe constamment à sa surface empêche l'absorption, et le vase reste froid tandis que cette absorption est manifestée dans celui qui le précède ou qui le suit par la chaleur dont elle s'accompagne. M. Kuhlmann, à la batterie de bonbonnes de sa fabrique d'Amiens, qui ne compte pas moins de 250 vases, avait pour absorber jusqu'aux dernières traces d'acide, fait communiquer le dernier avec une conduite souterraine remplie de craie, à l'exemple de ce qui se faisait dans les anciens condenseurs de Marseille, conduite qu'il faisait suivre d'un vase où un agitateur mécanique brassait du lait de chaux. La végétation florissante qui environne son usine de Loos, près de Lille, où il employait, il y a quelques anneés, d'autres précautions, telles que la condensation par le carbonate de baryte, et les matières imprégnées de carbonate d'ammoniaque, prouvait certes leur complète efficacité; il en est cependant venu à l'emploi des tourelles, au moins pour compléter la condensation.

Système mixte. — Entre l'emploi exclusif des tours absorbantes et des bonbonnes, se place, en effet, un système qu'on pourrait appeler mixte, parce qu'il fait à la fois usage de ces deux sortes d'appareils, seulement les bonbonnes sont moins nombreuses et les tours moins élevées. Il fonctionne depuis

longtemps à l'usine de M. Merle, à Salindres, dans de bonnes conditions. Il a été, depuis quelque temps, introduit à Chauny, où, par son moyen, on recueille pour 100 parties de sel contenant 5 à 6 pour 100 d'eau, 150 parties d'acide hydrochlorique à 21°, ce qui représente les 0.95 de l'acide produit.

A Salindres, l'usage que l'on a fait jusqu'ici, pour la fabrication du chlorure de chaux, d'oxyde de manganèse de Romanèche fortement barytique, forçait à condenser, dans des vases spéciaux, l'acide de la moufle qui est toujours mêlé avec un peu d'acide sulfurique. Le système de condensation s'y compose de deux grands vases en grès juxtaposés, dans lesquels l'acide passe successivement d'un vase à l'autre. A la suite de ces deux vases se trouve, pour la condensation de l'acide de la cuvette, un système composé de deux rangs parallèles de 18 bonbonnes de 180 litres chacune, qui se réunissent ensuite en une seule file de 28 ou 30 bonbonnes, à la distance où les gaz condensés occupent moins de volume. Ces bonbonnes sont reliées l'une à l'autre par des coudes auxquels on a joint deux tuyaux en poterie de grès d'un mètre de long, de manière à réaliser quelque chose d'analogue au jeu d'orgue qui sert à la refrigération du gaz de l'éclairage; la condensation du gaz est, en effet, on le conçoit, d'autant plus facile que la température est moins élevée. L'excédant des gaz se rend dans une conduite de tuyaux en grès de 80 centimètres de diamètre, dont les éléments sont maintenus dans une position verticale par un bâti en bois, et remplis de boules en grès creuses et présentant plusieurs ouvertures. Cette cheminée a 9 mètres de haut, et suffit à la condensation presque complète des gaz, quand on y fait arriver de l'eau en quantité convenable.

Ce système mixte a l'avantage de donner, à la densité de 21°, tout l'acide chlorhydrique que l'on produit, sans qu'il soit nécessaire de le remonter d'une tourelle à l'autre, comme on le fait en Angleterre au moyen de monte-jus métalliques doublés en gutta-percha, manœuvre qu'on évite avec les tourelles hautes de 120 pieds, où la condensation est aussi com-

plète. L'acide à 21°, que l'on obtient par le système mixte, est au point de concentration qu'il doit avoir pour la fabrication du chlorure de chaux.

Chlorure de chaux. — L'acide chlorhydrique, recueilli dans les appareils divers que nous venons de décrire, peut être employé à deux sortes d'usages; il peut servir comme acide, d'une manière générale, ou comme source de chlore. Dans son plus grand état de concentration, il n'atteint pas les trois quarts du pouvoir neutralisant de l'acide sulfurique des chambres: le transport et l'emballage en deviennent ainsi plus coûteux. Si l'on réfléchit d'ailleurs que son énergie de décomposition est moindre que celle de l'acide sulfurique, qu'il est fumant, qu'il altère le plomb, on pourra conclure que, dans le cas où ces deux acides pouvaient également servir, l'acide sulfurique sera toujours employé de préférence à l'acide chlorhydrique, à moins que des circonstances spéciales ne permettent de livrer ce dernier à très-bas prix. Aussi ne l'emploie-t-on comme acide que dans les fabrications où l'acide sulfurique présenterait quelques inconvénients, telles que la fabrication de la gélatine des os, la fermentation des mélasses de betteraves, etc.; son usage presque unique consiste dans la production du chlore.

Production du chlore. — La plupart des différentes méthodes de deshydrogénation de l'acide chlorhydrique énumérées dans le rapport de 1862 n'ont donné aucun résultat pratique. Quant au nitrate de soude et à la régénération du bixoyde de manganèse, ils sont encore employés sur une grande échelle dans l'usine Tennant, mais il semble qu'ils restent concentrés dans cette colossale fabrique, et, dans la presque universalité des cas, c'est par le bioxyde de manganèse naturel qu'on obtient le chlore.

La France exploite depuis longtemps, à Romanèche, une mine de ce genre, qui, malgré l'inconvénient d'être à la fois très-barytique et très-chargée de spath-fluor, n'en a pas moins

rendu beaucoup de services à l'industrie des produits chimiques du midi de la France. Cette industrie fut pendant longtemps alimentée de ce minerai d'une manière presque exclusive ; mais, depuis quelques années, les filons exploités donnaient un produit de qualité moins appréciée et plusieurs fabriques avaient cessé de l'employer. On pourra, sans doute, par de nouveaux sondages, essayer de découvrir des gîtes meilleurs, mais, dans l'incertitude des résultats, les possesseurs de cette mine avaient refusé de faire, pour l'année 1868, leurs marchés accoutumés qu'ils essayent de renouer aujourd'hui. L'industrie française n'a pas à s'en effrayer ; pour le nord, les manganèses d'Allemagne sont déjà employés avec quelque avantage, bien que ceux que leur prix rend accessibles à la fabrication du chlorure de chaux soient barytiques aussi et renferment du protoxyde de manganèse qui consomme de l'acide en pure perte. Quant aux usines du midi, elles trouveront dans ces manganèses que les montagnards espagnols transportent à bas prix sur le bord de l'Ebre, dans ceux de Terruel, des minerais préférables aux anciens sous beaucoup de rapports. Ces manganèses sont d'un titre généralement plus élevé. Ils sont moins denses, d'une attaque plus facile, ils donnent presque à froid les 0,8 du chlore qu'ils peuvent produire et leur gangue, le plus ordinairement siliceuse ou gypseuse, ne peut pas amener dans la fabrication, de perte en acide chlorhydrique. Les quatre ou cinq détenteurs de mines de manganèse des Pyrénées en France contribueront aussi pour leur part à alimenter nos usines à chlorure de chaux.

Appareils employés pour la production du chlore. — Deux systèmes de vases sont employés en France, pour l'attaque du manganèse et la production du chlore. Dans quelques fabriques du midi et à l'imitation de ce qui est pratiqué en Angleterre, on emploie des vases en pierre, non pas formés de six pièces rectangulaires réunies comme dans ce pays, mais d'une seule pièce, de la capacité d'un mètre cube au moins, taillés

dans un bloc de grès qu'on a le soin de choisir bien exempt de veinules de carbonate de chaux, et que les fabricants de produits chimiques tirent de Rive-de-Gier.

Dans l'origine, on les chauffait soit directement, soit par le feu produit sous une voûte sur laquelle ils reposaient; mais leur fracture fréquente a amené la pratique de les chauffer à la vapeur, que l'on fait circuler entre leurs parois et la maçonnerie qui les enferme. On conçoit que cette pierre épaisse et peu conductrice rend ce chauffage lent et imparfait, aussi termine-t-on l'opération par un jet de vapeur, qu'on injecte directement dans l'acide au moyen d'un trou vertical, creusé dans la paroi même du vase et communiquant avec son intérieur au fond par une ouverture latérale. Ce système a l'inconvénient d'appauvrir encore davantage en acide actif, une liqueur devenue déjà trop aqueuse par la destruction de l'acide qu'elle contenait; ce serait l'inverse qu'il faudrait faire, en ajoutant, si c'était possible, à la liqueur, quand elle commence à devenir inactive, de l'acide bien plutôt que de l'eau. Aussi, dans ces derniers temps, commence-t-on à préférer dans les usines du midi, ces grands vases producteurs de chlore, en poterie de grès, de 200 litres de capacité, dont on fait depuis longtemps usage dans le nord.

Ces vases sont munis d'une ouverture latérale par laquelle on peut ajouter de l'acide et enlever avec un siphon le chlorure de manganèse; ils portent une large ouverture destinée à introduire un cylindre percé de trous de $0^{m}40$ de diamètre, qu'on remplit entièrement de manganèse et qui occupe toute la hauteur du vase. Cet oxyde n'est mouillé qu'en partie par l'acide, mais, à mesure que sa dissolution a lieu, il descend dans le cylindre et est attaqué sur tous les points, à moins que la gangue siliceuse et cohérente ne reste comme un squelette qui empêche son tassement, inconvénient contre lequel il importe de se prémunir. Le couvercle de cette grande ouverture porte un trou central communiquant par un tuyau en plomb avec le tube général abducteur du chlore. Ces vases,

placés à poste fixe, quatre par quatre, dans une cuve rectangulaire en maçonnerie, sont chauffés par un jet de vapeur qui circule autour de leurs parois, la partie supérieure de cette cuve en maçonnerie étant grossièrement fermée par quelques planches et par de la terre qu'on jette par dessus. La température de l'acide qui agit sur le manganèse peut ainsi, sans l'inconvénient majeur de la dilution, être porté jusque à 90 degrés. A cette température, quand le manganèse n'est pas trop résistant, il ne reste dans le résidu de chlorure de manganèse que 6 ou 7 pour 100 d'acide réel indécomposé, ce qui représente pourtant encore 16 ou 17 pour 100 de l'acide employé. Ce résidu peut être utilisé comme acide, mais non plus comme source de chlore; les expériences de Gay-Lussac ont montré depuis longtemps que, quelque facile que soit l'attaque d'un manganèse, il ne donne point de chlore, quand on le traite par un acide contenant moins de 5 pour 100 de son poids d'acide réel. Nous verrons un peu plus loin l'heureux emploi qu'on a fait de ces résidus dans ces dernières années.

Chaux employée pour le chlorure. — La chaux, qui doit servir à absorber ce chlore, ne doit pas être une chaux quelconque, et ce n'est pas sa nature chimique, mais plutôt une forme ou un état moléculaire encore mal défini, qui lui donne les qualités qu'on recherche pour la fabrication du chlorure. Une chaux provenant d'un calcaire pur, mais cristallisé, serait très-mauvaise pour cet usage, tandis qu'à Chauny, on préfère une chaux renfermant en silice et en alumine plus de 2 pour 100 de son poids de matières étrangères, Une qualité de pierre à chaux de Rouen est très-propre à cette fabrication, et les navires de Newcastle, qui apportent du charbon dans cette ville, en repartent pour ce port avec un chargement de ce calcaire, que les industriels anglais trouvent meilleur pour le chlorure que celui qu'ils peuvent rencontrer dans leur propre pays. Dans chaque usine les calcaires de diverses origines doivent être essayés et on doit se décider,

sans appréciation et à priori, par la voie de l'analyse seule, pour une qualité déterminée de chaux malgré son prix souvent plus élevé.

Cette chaux doit être ramenée à l'état de monohydrate défini, opération qui se fait, dans quelques usines, par son immersion dans l'eau, dans d'autres par un simple arrosage; comme il y a toujours quelques matières étrangères et des incuits qui ne peuvent pas absorber l'eau, la règle est qu'elle doit contenir un peu moins d'eau que la quantité qui correspond à un monohydrate pur.

Dans quelques usines, celle de M. Kestner, à Thann, par exemple, cette chaux est blutée; les grappes, passant entre deux paires de cylindres, sont réduites en poudre fine qu'on ajoute à la chaux blutée, de manière à constituer un mélange homogène qu'on laisse s'hydrater et se refroidir complétement, en l'abandonnant à lui-même pendant huit jours, avant de l'introduire dans les chambres à chlorure.

Chambres à chlorure.— Ces chambres sont, selon les usines, de formes diverses et construites avec des matériaux différents. Tantôt, comme à Chauny, elles sont à étages de pierres inattaquables aux acides, telles que lave de Volvic; on pourrait les remplacer dans le Midi par des dalles en calcaire, scié pour le pavage des appartements, et que l'on ferait bouillir dans le goudron. Ces chambres, qui communiquent entr'elles quatre par quatre, ont sept mètres de longueur, un de largeur et environ trois de hauteur; cette hauteur permet d'échelonner trois systèmes de dalles qui, avec le fond, constituent quatre surfaces sur lesquelles la chaux hydratée peut être étalée. Il est inutile d'ajouter que ces dalles, séparées alternativement des parois antérieures et postérieures de la chambre par un petit intervalle, permettent au chlore de circuler, d'une manière méthodique, de la surface la plus basse à la plus haute. Quatre de ces chambres juxtaposées, communiquant entr'elles, forment un système qui, par un roulement régulier,

permet à l'opération d'être continue. Le gaz, arrivant au fond de la chambre par un tube de plomb qui porte des appendices communiquant avec chacun des étages, se répand uniformément dans la chambre; des portes, par où s'opère le chargement et le déchargement, sont munies d'ouvertures par lesquelles passent des rateaux en fer goudronnés, et auxquels on ajuste un long manche en bois qui permet d'atteindre jusqu'au milieu de la dalle. En opérant ainsi, soit par la partie antérieure de la chambre, soit par la partie postérieure, on peut aller retourner, sur un point quelconque de la dalle, la chaux en poudre qui doit y être étalée en couches de 3 à 4 centimètres d'épaisseur.

Le dégagement du chlore qu'on fait marcher avec une grande lenteur, est quotidien. Le système étant en roulement, on ouvre la porte d'une chambre donnée; le chlore en excès qui la remplit se dégage, on enlève le chlorure et on recouvre immédiatement avec une nouvelle couche de chaux les dalles de la chambre qui donnera du chlorure cinq jours après. On blute ce chlorure pour le séparer des grumeaux qu'il peut présenter çà et là, et on l'embarille quand il est complétement refroidi. Dans beaucoup d'usines, la chaux destinée au chlorure se place seulement sur la sole de la chambre, en couches de deux centimètres d'épaisseur et l'opération se complète dans les vingt-quatre heures.

Ces chambres, sans étages, sont souvent en plomb, comme dans beaucoup d'usines de France et dans quelques-unes d'Angleterre, ou en dalles, ou en maçonnerie de briques réunies par du ciment et formant une construction solide et économique. A l'usine de M. Merle, à Salindres, on a importé d'Angleterre une forme de chambre construite de cette manière et installée en plein air, la face supérieure formant une voûte légère qui permet l'écoulement de la pluie. Sur la sole de cette chambre, dite anglaise, on place une couche de chaux de sept à huit centimètres d'épaisseur. La voûte, dont la courbure est d'un grand rayon, est placée assez haut pour que les

ouvriers puissent, sauf pendant la grande chaleur, embariller le chlorure dans la chambre même. Deux ouvertures en regard, munies de plaques de verre, permettent de voir ce qui se passe dans l'appareil et de juger du moment où la permanence de la vapeur jaune permet de juger que le chlore a cessé d'être absorbé. L'opération se fait là aussi d'une manière lente et dure quatre jours. On ne remue pas la chaux; deux grandes portes en bois goudronné, lutées contre les faces antérieure et postérieure de la chambre, permettent d'établir un courant d'air et de chasser entièrement l'excès de chlore, quand l'opération est terminée.

On fait aussi usage, dans quelques usines anglaises, de chambres hautes construites en plomb et dont la sole est recouverte de briques goudronnées. Elles sont peintes dans leur intérieur à l'huile grasse et au minium. Le chlore y est amené d'une manière intermittente. Quant la chambre a reçu le tiers du chlore qu'on doit y envoyer, on arrête l'opération; des ouvriers s'introduisent dans la chambre quand le chlore a été complétement absorbé, remuent et mêlent la chaux et y forment des sillons. On recommence de nouveau, quand la chambre a reçu le second tiers du chlore qu'elle doit recevoir. L'opération terminée, l'embarillage a lieu dans la chambre même. Nul doute que les appareils Galibert, avec lesquels un homme peut apporter, dans un sac imperméable, sa provision d'air pour une demi-heure, ne rendissent cette manutention plus facile.

Altération que peut éprouver le chlorure de chaux.— Rien de plus commode, au premier aspect, qu'une fabrication qui peut se liquider en vingt-quatre heures et dans laquelle, sans avoir un roulement des matières, dont il est si difficile souvent d'apprécier nettement la nature et la quantité, on peut, au moyen du chloromètre, se rendre un compte exact de la fabrication. Mais les titres du chlorure qui sont souvent variables, même quand on semble s'être placé dans des conditions identiques,

montrent plus d'une fois que le produit a éprouvé une altération dont sa nature le rend d'ailleurs très-susceptible.

Sans s'appesantir ici sur le mode d'arrangement moléculaire de ces composés, il suffira de dire que, pour quelques chimistes, ce sont des chlorures d'oxyde, comme l'indique leur nom vulgaire, pour d'autres des peroxydes dans lesquels le chlore remplace une partie d'oxygène ; une autre hypothèse les présente comme des chlorures auxquels s'est ajouté de l'ozone. Dans celle qu'adoptent encore aujourd'hui la plupart des chimistes, conformément aux recherches publiées par le rapporteur en 1835, ces composés sont, du moins en solution, des mélanges à équivalents égaux d'hypochlorites et de chlorures. La similitude des proprietés des composés décolorants avec les hypochlorites préparés directement, permit à cette époque de présenter comme plus probable cette dernière manière de voir, que la plupart des chimistes ont adoptée et qui a été depuis corroborée par de nouveaux faits. Dans tous les cas, et quelque opinion qu'on se forme, le chlore et la chaux sont, dans les chlorures les plus saturés, dans la proportion de deux équivalents de chlore et de trois de chaux. Les expériences de plusieurs chimistes, auxquelles M. Kolb vient récemment d'ajouter les siennes propres, établissent qu'avec quelque excès de chlore qu'on opère, le chlorure obtenu ne peut marquer au-dessus de 124 degrés chlorométriques, d'où l'on peut conclure qu'il s'y trouve un équivalent de chaux, laquelle, soit qu'elle y existe déjà combinée et à l'état de chlorure sesquibasique de chaux, soit qu'elle s'y trouve à l'état d'oxychlorure de calcium, ne peut fonctionner comme chaux libre. Mais elle devient telle quand on traite le chlorure de chaux par l'eau, et le produit de sa dissolution, quelque idée qu'on se fasse de sa constitution quand il est à l'état sec, renferme un équivalent de chaux et aussi de quoi produire un équivalent de chlorure et un d'hypochlorite.

Le chlorure de chaux est instable, et il tend sans cesse à se transformer en chlorure et chlorate. La chaleur tend à accé-

lérer cette transformation; car du chlorure chauffé à 50 degrés pendant 24 heures voit son titre chlorométrique diminuer de 4 à 5 degrés. C'est un de ces composés qui, pendant leur production, emmagasinent une partie de la chaleur développée par la réaction complexe qui les a formés. Dans la transformation qui l'amène à un état plus stable, le chlorure de chaux abandonne cette même chaleur, la masse s'échauffe, et de là une décomposition qui, comme celle de l'eau oxygénée et de beaucoup de composés oxygénés du chlore, va en s'accélérant, si bien qu'il n'est pas très rare de voir du chlorure amener pendant son altération l'inflammation des barriques qui le renferment, en perdant complétement son titre chlorométrique.

Quelque chose d'analogue à ce qui se passe d'une manière exagérée, dans ces cas accidentels sur lesquels nous allons revenir, peut se produire dans la chambre à chlorure, même pendant la fabrication de ce produit, et une partie du chlore peut passer de l'état décolorant à l'état de chlorure et de chlorate, forme sous laquelle il est inactif. Quelquefois la décomposition a lieu avec dégagement partiel d'oxygène et production de chlorite, dont l'acide, comme on sait, incapable d'agir sur l'acide arsénieux, attaque l'indigo et les autres matières organiques. Quoique cette attaque dût être, en réalité, la base de la valeur vénale du chlorure de chaux et que le chlore du chlorite ne soit pas inactif pour l'acheteur, il est perdu pour le fabricant. Les habitudes commerciales ont conservé, comme base des transactions, l'emploi de la liqueur arsénieuse de Gay-Lussac, bien qu'il fût plus rationnel, ainsi que l'ont proposé MM. Fordos et Gélis, il y a 12 ans, de remplacer l'acide arsénieux par les hyposulfites qui, comme les matières organiques sont oxydables par l'acide chloreux, aussi bien que par l'acide hypochloreux. Quoiqu'il en soit, on comprend que, si on compare la dose absolue de chlore contenue dans ce produit avec celle qu'indique l'essai chlorométrique, on trouvera identité entre ces deux évaluations, quand l'opération aura bien marché; et lorsque, au contraire, il sera survenu une cause de décom-

position, on trouvera d'une part un excès de chlore total sur celui qu'indique le pouvoir décolorant; cet excès est la mesure de la détérioration que le chlorure a subie, et d'autre part du chlore devenu inactif et dès lors perdu.

Pour doser la quantité absolue de chlorure contenue dans le chlorure de chaux, il faut obtenir, à l'état de chlorure précipitable par l'argent, tout le chlore contenu à l'état de combinaison oxygénée. L'addition à un volume donné de la solution servant à l'essai chlorométrique d'un petit excès de sulfite d'abord, et ensuite d'acide nitrique étendu suffit pour cela. La liqueur, qui doit exhaler une petite odeur d'acide sulfureux, traitée par une solution titrée d'argent, méthode analogue à celle de Gay-Lussac pour les essais de ce métal dans les monnaies, donne la dose totale de chlore. Dans les chlorures bien faits, la différence est à peine sensible; elle s'élève le plus souvent à 2 ou 3 pour 100 du chlore au plus; mais, dans certains cas encore mal observés, elle dépasse ce chiffre d'une manière très-notable.

Des expériences directes, faites sur le chlorure de chaux; ont montré que, chauffé pendant quelque temps à 100 degrés, il perdait notablement de son titre en laissant dégager du chlore et de l'oxygène ; mais ce phénomène n'a lieu qu'en maintenant quelque temps cette température élevée, qui d'ailleurs n'est jamais atteinte dans les chambres à chlorure. La température de la chaux dans les chambres ne dépasse guère en effet 50 degrés, ainsi que l'a montré M. Scheurer-Kestner, dans des expériences publiées récemment. Mais si on fait passer rapidement du chlore, arrivant par le bas, dans de la chaux en poudre, ce gaz, quand il est absorbé promptement, peut élever à plus de 100 degrés la zone dans laquelle cette absorption a lieu. Le titre cependant se conserve sensiblement, la réaction cessant rapidement dans la zone qui se refroidit pour passer à la suivante qui s'échauffe à son tour.

Il se manifeste dans le commerce du chlorure de chaux, pendant le séjour en magasin ou quand on transporte ce produit, des réactions intérieures qui vont souvent jusqu'à l'inflamma-

tion, et à la suite desquelles, bien plus énergiquement qu'à 100 degrés, le chlorure dégage du chlore et de l'oxygène, en laissant une matière solide qui contient trop peu de chlorate pour que l'utilisation du produit altéré soit rémunératrice. Une réaction, analogue à celle qui se manifeste dans la chambre, peut se continuer aussi dans les barriques, et diminuer notablement le titre du produit. De là des pertes notables pour le fabricant qui s'est engagé à livrer du chlorure à 100 degrés chlorométriques au minimum. La réaction peut-être en quelque sorte mesurée par la chaleur produite. Tout chlorure qui s'échauffe hors de la chambre où il a été obtenu, est mal fait, et on devrait n'expédier que quand cette crise, si elle doit avoir lieu, s'est déjà manifestée, que celui qui a conservé un titre suffisant et qui, embarillé depuis plusieurs jours, n'a plus manifesté une élévation de température au centre de la barrique.

Pour une matière aussi instable que le chlorure de chaux et qui commence à peine à être l'objet d'une étude scientifique sérieuse, il est bien difficile encore de déterminer la cause exacte de cette altération ; mais il est impossible de ne pas penser que la température élevée et continue doit y contribuer, ne serait-ce que par une action qui tendrait à en exalter d'autres plus efficaces. Un bon principe, dans la préparation d'un corps qui, se produisant avec dégagement de chaleur, se décompose en même temps sous l'influence d'une température élevée, c'est d'éviter toutes les causes accessoires susceptibles d'augmenter trop cette chaleur, compagne nécessaire de sa production. Or, quand on fait l'énumération de ces causes possibles, on trouve que le chlore peut arriver chaud, humide, et dès lors apportant la chaleur latente de toute la vapeur qui va se condenser, entraînant enfin de l'acide chlorhydrique qui produit aussi de la chaleur en se combinant à la chaux ; quant à celle-ci, elle peut contribuer à une surélevation de la température, si trop hydratée sur certains points, elle l'est incomplètement sur d'autres, de manière à continuer le travail d'hydratation dans l'intérieur même de la chambre.

Refroidir le chlore, sans excès pourtant, car une certaine température favorise l'action du chlore sur la chaux, serait un moyen de faire disparaître les trois premières causes d'échauffement. Ce refroidissement amènerait la condensation de beaucoup d'eau et d'acide chlorhydrique ; il se produit d'ailleurs naturellement dans certaines usines par la longueur des tuyaux en plomb qui amènent le chlore aux chambres, et qui, dans quelques usines anglaises, ont plusieurs centaines de mètres de long. Reste la chaux comme cause possible de développement de chaleur.

Cette incomplète hydratation de la chaux paraît être en réalité une cause active du phénomène. Dans des usines où la continuité de ces altérations amenait une perturbation sérieuse, il a suffi de substituer à la chaux hydratée de la veille celle qui avait quatre jours d'hydratation, pour voir disparaître ces phénomènes, d'autant plus graves que la température extérieure est plus élevée. Dans l'usine de Thann, on ne fait agir le chlore que sur de la chaux hydratée depuis huit jours. Cette pratique, adoptée à la suite d'accidents dont on a cherché méthodiquement la cause et le remède, les a fait disparaître entièrement ; elle montre l'efficacité des précautions que nous venons d'indiquer. Le fabricant qui ne cuit pas lui-même la chaux qu'il emploie doit, quand les titres des chlorures sont, à conditions égales, moins élevés, se préoccuper des modifications que cette cuisson aurait pu éprouver. Lorsque aux fours de petites dimension on substitue, pour économiser le combustible, des fours plus grands, où la cuisson moyenne ne peut avoir lieu qu'en chauffant à l'excès quelques parties, il peut résulter de ce simple changement une chaux moins bonne pour le chlorure, et il faut, dans ce cas, après l'avoir hydratée, la conserver plus longtemps avant de l'employer, afin de laisser à cette hydratation, devenue plus difficile à effectuer, le temps de devenir complète

La méthode du blutage employée à Chauny, n'a pas seulement pour résultat de refroidir le chlorure et d'en séparer les

grumeaux ; il est fort possible que le mélange intime qu'elle détermine soit pour beaucoup dans la conservation du produit. Quand on réfléchit que les hypochlorites, stables quand ils présentent un excès d'alcali, se transforment presque immédiatement en chlorure et chlorate, quand leur neutralité est atteinte ou dépassée, on se demande si certains points de chlorure plus chlorurés, ne pourraient pas, en devenant le foyer d'une action qui irait en s'accélérant agir comme une cause de perte en titre du produit. La théorie indique donc qu'il serait utile d'opérer un mélange intime des produits retirés des diverses chambres. C'est précisément ce qu'on exécute à l'usine de Thann, au moyen d'un mélangeur spécial mû par la vapeur, fonctionnant dans un appareil clos, d'où le chlorure tombe ensuite, par l'ouverture d'un registre, dans les barriques destinées à son expédition, M. Scheurer-Kestner attribue en partie à cette pratique l'absence constatée dans l'usine de Thann des accidents dont d'autres fabricants ont eu à souffrir.

Le mode de fabrication du chlorure de chaux par action intermittente et les chambres qu'on emploie à cet usage, datent peut-être de l'époque, éloignée déjà de 80 ans, à laquelle Tennant, obtenant à l'état solide le genre de composés découverts par Berthollet, prépara, pour la première fois à Glascow, ce que les Anglais appellent la poudre de blanchiment. Des expériences se projettent et s'exécutent même dans quelques usines, pour donner à cette opération la continuité qui tend à s'introduire dans les opérations industrielles, et en y employant des appareils plus restreints et moins coûteux; mais les essais sont trop peu avancés pour qu'il puisse être ici question de ces tentatives. Il ne serait pas impossible du reste que ce volume des chambres et la grande quantité d'air avec laquelle le chlore s'y mêle, conditions qu'on serait au premier abord disposé à regarder comme un inconvénient, ne fussent en réalité un avantage, et que l'action du chlore dilué dans un gaz inerte ne vint apporter, dans la marche de la réaction, une lenteur qui contribuerait à la bonne qualité et à la conservation du produit.

Emploi des résidus de chlore. — Ces résidus se composent d'acide chlorhydrique resté libre, de chlorure de manganèse mêlé de sesquichlorure de fer, et de composés arsénicaux. Il est facile de purifier le manganèse de ces produits étrangers ; il suffit, pour cela, de neutraliser la liqueur avec du calcaire, en utilisant, pour les opérations spéciales qui réclament son emploi, l'acide carbonique qui se produit, puis d'ajouter un petit excès de chaux vive, afin d'enlever à la fois, d'une manière complète, le fer et l'arsenic qui se précipite en même temps que lui ; on obtient ainsi une solution de chlorure de manganèse mêlé seulement de chlorure de calcium. Ce chlorure pourrait être utilisé pour désinfecter de sulfhydrate d'ammoniaque le liquide des fosses d'aisance, ainsi qu'on l'a conseillé depuis si longtemps, opération à laquelle on l'aurait encore plus approprié, si on avait employé de la dolomie, pour neutraliser son acide, et s'il apportait ainsi de la magnésie apte à précipiter, sous la forme de phosphate ammoniaco-magnésien, les phosphates contenus dans ces eaux. Le Rapport de 1862 mentionne l'utilisation que M. Kulmann a su en faire, pour la fabrication d'un chlorure de baryum servant à la fabrication du sulfate de baryte, appelé blanc fixe. A Salindres, dans la fabrique de M. Merle, voisine des usines à fer, on avait songé, comme beaucoup de fabricants sans doute, à précipiter ce chlorure par la chaux, et à obtenir ainsi un oxyde qui, façonné en mottes et introduit dans le haut fourneau, pourrait contribuer à produire ces fontes manganésifères si recherchées ; mais, ces projets n'ont pas encore eu de suite. Dans quelques usines et notamment dans celle de Dieuze, en France, on a commencé à les employer pour une opération des plus utiles, la régénération du soufre des marcs de soude.

Régénération du soufre des marcs de soude. — Le soufre de la pyrite, qui a été la matière première la plus importante de la fabrication de la soude, ne disparaît pas dans cette fabrication. De sulfure qu'il était d'abord, il redevient encore

sulfure, mais sulfure alcalin, monosulfuré, dont la combustion ne produirait que du sulfate. N'y aurait-il aucun moyen de le régénérer de manière à le faire servir à une nouvelle fabrication d'acide sulfurique, de telle sorte qu'il ne fût, pour ainsi dire, qu'emprunté et non consommé dans la fabrication de la soude? Tel a été le but de nombreux efforts, qui remontent au moins à 1836, date du premier brevet (n° 7061) qui a été pris en Angleterre pour cet objet.

Traité par les acides, le sulfure de calcium que renferment les marcs de soude, laisse dégager de l'acide sulfhydrique, avec lequel on peut, à la rigueur, reproduire de l'acide sulfurique. Aussi avait-t-on conseillé d'employer, pour dégager l'acide sulfhydrique, l'acide chlorhydrique recueilli dans les usines où on ne fabrique pas de chlorure de chaux, en complétant son action avec de l'acide carbonique. Le résidu de soude contient, en effet, outre le sulfure de calcium, de la chaux excédante, même du carbonate de chaux indécomposé, et ces deux corps en assez grand excès pour qu'une fabrique, où l'on supposerait complète la récolte de l'acide hydrochlorique, et exclusive l'application qu'on en ferait à reproduire le soufre, ne pût régénérer, en le dégageant sous la forme d'acide sulfhydrique, que la moitié de celui que représente le sulfate employé pour la fabrication de la soude. Mais que de difficultés accompagnent la production et le maniement d'un gaz aussi délétère que l'acide sulfhydrique, et formant comme lui des mélanges explosifs! Aussi, dans l'usine de M. Bell, à Newcastle, où l'on continue la fabrication de l'oxy-chlorure de plomb de Pattinson, on a été obligé de renoncer à la récolte et à l'utilisation de cet acide, qui se dégage par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure de plomb, et à laisser perdre dans la cheminée un produit gazeux dont on avait cru pouvoir, pendant plusieurs années, tirer parti pour la production du soufre, en le faisant agir sur l'acide sulfureux provenant de la combustion des pyrites.

Oxydation des marcs de soude. — A la place de ce mode de traitement, on en a, depuis quelque temps, essayé un autre qui, étudié déjà avant 1861, n'avait cependant pas donné des résultats assez complets pour qu'on ait cru, à cette époque, devoir le faire figurer à l'Exposition de 1862. Il s'est développé depuis lors dans beaucoup d'usines, de manière à constituer un des progrès notables qu'ait eu à constater l'Exposition actuelle. Le principe de ce procédé consiste à faire subir aux résidus de soude, au moyen de l'air, une oxydation limitée. Une partie du sulfure se transforme, il est vrai, en sulfate, d'où le soufre ne peut plus être extrait, mais une autre partie devient polysulfure et hyposulfite. Chacun de ces corps, décomposé par un acide, l'acide chlorhydrique, par exemple, donne un dépôt de soufre, le premier, avec dégagement d'acide sulfhydrique, le second, avec production d'acide sulfureux; or, on sait que ces deux acides, en présence de l'humidité se décomposent mutuellement à leur tour, en donnant principalement de l'eau et une nouvelle dose de soufre. Si les deux corps sont en proportions convenables, c'est-à-dire un équivalent d'hyposulfite pour deux de polysulfure, tout le soufre qu'ils contiennent se transforme en soufre libre par une double décomposition.

Procédé de M. Schafner. — Quelles sont les méthodes diverses pour produire cette oxydation? M. Schafner, à qui l'on attribue généralement le premier succès industriel obtenu dans ce sens, dans la fabrique d'Aussig, en Bohême, exposait, dans l'origine, la matière à l'action de l'air, en petits tas de 50 à 60 centimètres de hauteur, qu'on arrosait de temps en temps et qu'on retournait plusieurs fois. Au bout d'un temps variable d'exposition, plusieurs mois au minimum, on lessivait la matière, et le résidu subissait de nouveau pendant quelques jours, au contact de l'air, une nouvelle oxydation, après laquelle on lavait une seconde fois, pour obtenir des eaux faibles qui étaient utilisées d'une manière mé-

thodique, pour laver une matière plus riche en produits solubles. Le résidu, principalement composé de carbonate et de sulfate de chaux, et dont la conservation ne donne lieu à aucun inconvénient, peut même être directement employé comme amendement agricole dans certaines contrées : quant aux eaux de lavage, traitées par l'acide chlorhydrique, elles donnent lieu à un dépôt de soufre et à de l'eau, si la matière, assez oxydée, ne contient que la dose d'hyposulfite qui correspond à celle du polysulfure. Si ce dernier était prédominant, il se dégagerait aussi de l'acide sulfhydrique, ce qu'il importe d'éviter autant que possible.

A Stolberg, près d'Aix-la-Chapelle, M. Hassenclever, directeur de la Compagnie la *Rhenania*, s'est empressé d'introduire, en le perfectionnant, le procédé de son gendre, M. Schafner. Ce traitement des eaux chargées de polysulfure de calcium, dites eaux jaunes, s'opère à Stolberg, dans deux cuviers, dans l'un desquels on verse l'acide, et dont l'autre est rempli de ces mêmes eaux destinées à absorber les gaz échappés du premier quand il s'en est produit. L'opération terminée, le second vase reçoit l'acide à son tour, tandis que le premier sert, réciproquement, à retenir les gaz. Un simple mouvement de robinets permet de donner à chacun des vases le rôle qu'il doit jouer au moment voulu.

Le dépôt qui se forme, dans cette circonstance, n'est pas du soufre pur, comme pourrait le faire soupçonner sa couleur jaune. Il contient 8 à 10 pour 100 de sulfate de chaux, dont il serait difficile de le séparer par une fusion opérée dans les conditions ordinaires. Cette séparation s'exécute d'une manière facile, en opérant, dans une autoclave, avec le concours de l'eau chauffée à 120 degrés. Un agitateur remue la masse placée dans un cylindre, ou vertical, ou légèrement incliné; le sulfate de chaux se délaye et les gouttelettes de soufre se réunissent en une masse fluide, que l'on coule. Ce soufre est épuré et propre à tous les usages, même à la fabrication de la poudre. Ce ne sont pas seulement les résidus

de la fabrication courante de la soude que l'on traite de cette manière, ceux qui proviennent d'une fabrication ancienne peuvent servir au même usage, quand leur masse les a garantis d'une oxydation trop complète, qui les aurait transformés entièrement en sulfate. Si l'oxydation n'a pas été suffisante, on peut les exposer, en masses moindres, à l'action de l'air, qui amène l'oxydation au point convenable, en un temps assez court. La masse est arrosée soit avec de l'eau qu'on verse sur elle, soit par l'eau de la pluie, car l'opération se fait en plein air, vu la surface considérable qu'elle occupe. Elle se recouvre d'une efflorescence qu'on enlève facilement et qui, presqu'entièrement composée d'hyposulfite de chaux, donne, par une double décomposition avec le carbonate de soude, cet hyposulfite de soude que la photographie consomme toujours, mais dont l'emploi comme anti-chlore ne paraît pas s'être répandu autant qu'on avait lieu de l'espérer. Cette régénération du soufre n'est pas seulement utilisée dans les usines d'Aussig et de Stolberg; elle a été introduite avec succès dans beoucoup d'autres fabriques, dans celle de Grisheim, près de Francfort, celle de Manheim, où le directeur, M. Gondlack, extrait une tonne de soufre par jour, mais en employant à cette exploitation une surface presque égale à celle qu'occupe le reste de l'usine.

Procédé de M. Mond. — Des essais du genre de ceux que nous venons d'indiquer étaient aussi tentés, il y a sept à huit ans, dans une usine près de Cassel, que dirige M. Gukelberger, ancien préparateur de M. Liebig. M. Ludwig Mond, jeune élève du laboratoire de M. Kolb, et qui avait coopéré à ces essais, prit, en 1851, en Angleterre, une patente pour substituer à l'oxydation faite en tas, une oxydation plus rapide opérée sur des claies; en 1863, il prit un nouveau brevet, qui commence à être appliqué dans d'importantes usines anglaises. Ce procédé consiste à oxyder le marc de soude, sans lui faire subir aucun déplacement et dans le même bac à lixiviation qui le contient. Cette oxydation a lieu par un courant

d'air qui, injecté au fond de ce bac, au moyen d'un ventilateur, s'échappe par la surface, après avoir circulé autour de chacun des fragments de sulfure oxydable. Aussitôt que l'oxydation est assez avancée, la masse est lessivée méthodiquement dans le même vase ; ces opérations successives sont répétées encore deux fois, et cela sans que la masse soit remuée. Toutes ces opérations, oxydations successives et lessivages, sont, à ce qu'affirme M. Mond, exécutées en soixante-douze heures. Il faut pour cette opération nouvelle, un nombre de bacs une fois et demie aussi grand que celui qu'exige la marche ordinaire de l'opération, de telle sorte qu'en augmentant dans cette proportion cette partie du matériel, on économise la main-d'œuvre et les frais qu'entraînent la mise en tas, le tournement et le retournement des charrées. Il faut évidemment, dans ce cas, une stricte attention, pour faire circuler les lessives de polysulfure et d'hyposulfite dans des canaux spéciaux, afin d'éviter, chose qui n'est pas toujours facile dans une fabrication courante, les accidents qui résulteraient de leur mélange avec les lessives de soude, qu'elles altéreraient profondément. Dans l'usine de M. Tennant, qui a commencé à utiliser ce procédé, employé d'abord en Angleterre, dans la fabrique de M. Hutchinson, on a paré à cet inconvénient en faisant écouler les lessives alcalines par un bout du bac en tôle et les lessives sulfurées par le bout opposé.

Les lessives de sulfure et d'hyposulfite donneraient, par leur évaporation, un résidu qui pourrait, selon M. Mond, produire du soufre par la distillation. Mais il préfère agir comme M. Schaffner, et traiter ces solutions sulfureuses par l'acide chlorhydrique soit pur, soit contenu à l'état de mélange dans les résidus de chlore. Le conseil d'employer ces résidus à la régénération du soufre avait été donné déjà par MM. Joseph Townsend et James Walker, dans un brevet pris en Angleterre en 1860.

Quand on emploie l'acide chlorhydrique, l'oxydation des marcs de soude ayant été réglée de manière à ce que les lessives contiennent deux équivalents de sulfure de calcium pour un d'hy-

posulfite, on les fait couler, avec une quantité équivalente d'acide faible, dans des vases en bois ou en briques inaltérables par les acides. Il se précipite, sans dégagement sensible d'acide sulfhydrique ou sulfureux, du soufre un peu grisâtre, mais pur, qui est fondu et livré au commerce.

Emploi des résidus de chlore pour activer l'oxydation des marcs de soude. — Les travaux de M. E. Kopp, de M. William Hofmann et de M. Paul Buquet, directeur de l'usine de Dieuze, ont, il y a peu de temps, introduit dans la pratique de cette industrie nouvelle un perfectionnement important. Ils ont tiré parti, pour activer l'oxydation des charrées, de leur mélange avec le sulfure de manganèse. Leur mode d'opérer est le suivant : il consiste à faire un mélange aussi intime que possible, de charrée de soude et d'une petite quantité de résidu de chlore, privé, par un petit excès de chaux, d'acide libre et de fer : 7 à 8 litres, à 30° Baumé suffisent pour 100 kilogrammes de charrée. Il se forme d'abord du sulfure de manganèse, mais l'expérience du volcan de Lemery et la pratique du procédé Mallet pour l'épuration du gaz de l'éclairage montrent combien les sulfures de ce genre sont oxydables. Celui de manganèse l'est à un haut degré. Sous l'influence de l'air, il se transforme spontanément en oxyde métallique et en soufre, qui change le sulfure en polysulfure. Ce phénomène d'oxydation a lieu avec dégagement de chaleur, et celle-ci, en déterminant un afflux d'air qui active la réaction, contribue à transformer une partie du sulfure de calcium en sulfate et en hyposulfite. Il est possible qu'au contact de l'oxyde de manganèse et du sulfure de calcium non décomposé il se régénère des sulfures métalliques qui, s'oxydant de nouveau et renouvelant la réaction, contribuent, par une succession de phénomènes faciles à comprendre, au résultat définitif.

Cette réaction ne s'établit pas tout de suite. En opérant, ce qui a lieu à Dieuze, avec des tas de 35 mètres cubes, dont la hauteur est de 1^{m}50 à 2 mètres au plus, ce n'est qu'au bout

de trois jours environ, après le retournement de la masse, qu'on voit se manifester un développement de chaleur qui sèche la matière. De temps à autre on la retourne de nouveau et on la maintient, en l'arrosant, dans un état d'humidité convenable. Au bout de six jours en été, de neuf à dix en hiver, l'oxydation est suffisamment avancée et l'on peut procéder à la lixiviation de la charrée. La température, qui s'est élevée alors jusqu'au point de fusion du soufre, atteindrait, au bout de quinze à dix-huit jours, celui de son inflammation. Ce lessivage s'exécute absolument comme celui de la soude brute, c'est-à-dire d'une manière méthodique, non dans des bacs en tôle, mais dans de grandes cuves en maçonnerie ayant un faux fond percé de trous. On lave la charrée jusqu'à ce qu'il coule de l'eau à 0°. Le liquide le plus concentré qui s'échappe de la dernière cuve, et qui est d'un beau jaune orangé, titre 14 à 16° Baumé. Il consiste en une solution saturée de polysulfure de calcium presque sans hyposulfite. Après ce premier lessivage, on sort la matière des bacs, on l'expose encore à l'air pendant trois à quatre jours, et on la lessive une seconde fois. Le produit de ce nouveau lessivage renferme encore du polysulfure de calcium, mais il est cette fois mêlé avec un excès d'hyposulfite. Les deux solutions sont désignées sous le nom d'eaux jaunes; les premières sont dites eaux jaunes *sulfureuses*, les secondes eaux jaunes *oxydées*. L'une et l'autre sont employées à la décomposition des résidus de chlore, qui contiennent principalement du sesquichlorure de fer, du protochlorure de manganèse et de l'acide chlorhydrique libre.

Décomposition réciproque des résidus de la soude et du chlore.— Ces résidus de chlore sont réunis, par une conduite, dans de grands bassins en grès, dont les joints, faits soigneusement au brai, sont inattaquables par les acides. Les premiers servent au dépôt des matières étrangères mécaniquement entraînées. Le liquide devenu clair est déversé, par un syphon, dans un réservoir plus grand, placé à un niveau inférieur et dans lequel on fait arriver aussi les eaux sulfureuses, dites eaux jaunes oxydées.

L'acide libre intervenant, comme nous l'avons déjà dit, produit un dépôt de soufre, auquel vient s'ajouter celui qui prend naissance par la réduction du sesquichlorure de fer en protochlorure, opérée par le peu d'hydrogène sulfuré mis en liberté. Ce soufre est mêlé à du sulfate de baryte, résultat de l'action du sulfate de chaux contenu dans les eaux jaunes sur le chlorure de barium que renferment ces résidus, par suite de la nature barytique des manganèses employés à Dieuze. Il est pêché par une petite drague, fondu et purifié sous pression dans un générateur, comme par le procédé Schafner, à moins qu'on ne le brûle directement à l'état brut pour fabriquer l'acide sulfurique. Chaque mètre cube d'eau jaune oxydée fournit 56 à 57 kilogrammes de ce soufre.

Le moment où le liquide est dépouillé d'acide libre est nettement indiqué par la couleur du précipité. Jaune d'abord, il devient grisâtre quand le polysulfure commence à précipiter en noir le chlorure de fer. A ce moment, les eaux de manganèse sont transportées par une pompe dans un réservoir creusé dans le sol, dont les parois sont recouvertes d'une forte couche d'argile bien damée, et soumises à une opération qui a pour but de les priver du fer qu'elles contiennent. On pourrait y parvenir en les traitant par les eaux jaunes sulfureuses, mais le précipité de sulfure de fer et de soufre qu'elles produiraient ayant peu de valeur, on préfère réserver la totalité de ces eaux pour la précipitation du manganèse, et enlever le fer par une proportion convenable de charrée et de chaux vive. Quand le précipité formé dans ces eaux par les sulfures solubles n'a plus la teinte noire du sulfure de fer, mais présente la couleur de chair propre au sulfure de manganèse, on les laisse se clarifier par le repos, et après les avoir décantées dans un autre bassin, on fait arriver dans la solution devenue limpide la quantité d'eaux jaunes sulfureuses nécessaire pour la précipitation complète du manganèse. On a ainsi trois produits distincts : le dépôt formé dans le premier bassin, que l'on ajoute à de la charrée nouvelle, le

précipité formé dans le second bassin, mélange de soufre et de sulfure de manganèse; enfin la solution claire de chlorure de calcium qui surnage ce dépôt. Le but le plus important de tout ce traitement se trouve ainsi atteint, car les deux résidus si incommodes et si encombrants provenant du chlore et de la soude se trouvent ainsi neutralisés l'un par l'autre. Le chlorure de calcium qui surnage le dernier dépôt peut, sans inconvénients, être écoulé dans les cours d'eau, et le résidu de la lixiviation des charrées de soude oxydées, réduit aux deux tiers du volume primitif, est formé de matière non nuisibles, et même utilisables avec avantage dans certains cas.

Le précipité de sulfure de manganèse avait déjà été signalé par MM. Joseph Townsend et James Walker dans leur brevet de 1860 comme pouvant donner, par le grillage, de l'acide sulfureux et un résidu propre à contribuer de nouveau à l'extraction du chlore. C'est aussi l'emploi qu'on lui donne à Dieuze, où l'on a beaucoup perfectionné le moyen d'en tirer parti. Ce sulfure y est recueilli, lavé, égoutté et desséché sur des plaques chaudes. Il contient 58 pour 100 de son poids de soufre, mais ce soufre y est dans deux états différents. Un tiers est à l'état de sulfure de manganèse, et les deux autres tiers sont libres, et solubles dans le sulfure de carbone; d'où l'on peut conclure que les eaux jaunes sulfurées qui l'ont produit contenaient du trisulfure de calcium. Ce sulfure est très-altérable à l'air, et, comme le volcan de Lemery, il s'échauffe au bout de quelques minutes, quand on l'accumule en tas de 2 à 3 décimètres de haut, et finit par s'enflammer spontanément dans une vingtaine de minutes. On pourrait cependant, en le battant et le comprimant à la surface avec la pelle, empêcher l'accès rapide de l'air dans sa masse, prévenir son inflammation, et le conserver quelque temps; mais la fabrication de l'acide sulfurique l'absorbe à mesure qu'il se produit. Pour l'employer à cet usage, on le brûle dans les mêmes

fours qui servent pour le soufre de Sicile. Le résidu de cette combustion est un mélange des deux oxydes et de sulfate de manganèse. Ce dernier sel a été employé à Dieuze pour la production des vapeurs nitreuses par son action sur le nitrate de soude; mais comme on s'est aperçu que les oxydes qu'il contient ne nuisent pas à la réaction, on chauffe aujourd'hui ce nitrate avec le résidu brut de la combustion du manganèse. Il se dégage des vapeurs nitreuses, et il reste un résidu formé de sulfate de soude, qu'on enlève par la dissolution, et d'un oxyde de manganèse contenant 55 pour 100 de bioxyde. On fait servir cet oxyde, à Dieuze, à la préparation du chlore; mais comme il contient 45 pour 100 de protoxyde, matière qui, n'étant pas inerte comme le serait une gangue siliceuse, consomme en pure perte une grande quantité d'acide chlorhydrique, ce mode d'emploi ne peut convenir que dans les usines où l'abondance de cet acide et son emploi limité comme matière utile permettent de ne pas regarder de trop près au meilleur usage de ce produit. Dans tous les cas, on ne peut regarder ce procédé comme la solution générale du problème de la régénération du manganèse. Cet oxyde, à raison de sa pureté, pourrait être employé avec plus d'avantage comme savon des verriers, et servir, à part le bioxyde qu'il renferme, à combattre la coloration verte que le protoxyde de fer communique au verre. Mais son emploi pour la verrerie est trop restreint pour qu'on puisse compter sur un débouché régulier. Il ne peut donc servir qu'à remplacer dans l'usine à chlore l'oxyde naturel de manganèse, malgré les inconvénients sérieux que sa composition présente pour cet emploi.

On voit, d'après les détails dans lesquels nous sommes entrés, que l'usine de Dieuze a ajouté aux pratiques déjà employées pour la régénération du soufre un perfectionnement important, en produisant dans la masse de charrée de soude des sulfures de fer et de manganèse qui en rendent l'oxydation beaucoup plus rapide.

On y a beaucoup amélioré aussi le procédé d'utilisation des

cendres de manganèse. La série entière d'opérations que nous venons de décrire y est exécutée dans des appareils dont le prix d'installation est de 30,000 francs environ, et qui permettent de traiter les 35 mètres cubes de charrée que cette usine produit par jour, en disposant, pour produire l'oxydation, d'une surface de 12,000 mètres carrés, surface beaucoup plus petite que celle que que l'on emploie pour cette opération dans les autres usines, excepté dans celles qui emploient le procédé Mond.

Cette extraction du soufre, exécutée pendant plusieurs mois dans l'usine de Dieuze, montre, par le relevé de chiffres mensuels presque identiques, que la quantité de soufre régénéré et utilisé de nouveau représente en moyenne 36 pour 100 de celui que contenait le sulfate transformé en soude. C'est aussi la proportion qu'on dit être obtenue en Angleterre par l'application du procédé Mond.

Ce soufre s'obtient sous deux états différents. Une partie notable est à l'état de soufre presque pur : c'est celui qui se produit quand on traite les eaux jaunes oxydées par l'acide encore libre que contiennent les résidus du chlore ; il peut être employé à la place du soufre de Sicile pour la production de l'acide sulfurique ; mais il est aussi susceptible d'être purifié complétement de manière à servir aux usages les plus divers. Une autre portion du soufre se trouve à l'état de mélange avec le sulfure de manganèse, et ne peut servir qu'à produire de l'acide sulfureux et des résidus de manganèse utilisables. Dans les usines, enfin, où on ne fabrique pas de chlorure de chaux, on peut employer au traitement des eaux jaunes oxydées l'acide chlorhydrique condensé, et recueillir du soufre plus pur encore que celui que produit l'acide libre des résidus de chlore.

Les renseignements précis fournis par l'usine de Dieuze permettent d'établir le prix de revient de chacun de ces produits dans cette localité. En n'attribuant aucun prix au résidu de chlore et à la charrée, en donnant au sulfate de soude hydraté que l'on sépare des cendres de manganèse la valeur de 3 fr. 50 par 100 kilog., en admettant enfin que le manganèse régénéré con-

tenant 55 pour 100 de bioxyde, vaut 8 francs dans l'usine, ce qui pourrait être discuté, vu l'acide qu'il consomme, on trouve pour le prix de revient du soufre régénéré à l'état presque pur ou contenu dans le précipité de manganèse, employés tous les deux à la fabrication de l'acide sulfurique, 4 fr. 60 qui, en tenant compte de l'intérêt et l'amortissement de l'usine spéciale construite pour cette fabrication, s'élèvent à environ 5 francs.

Si, au lieu d'employer l'acide perdu dans les résidus de chlore, auquel on n'attribue aucune valeur, on voulait employer directement de l'acide chlorhydrique pour cette régénération du soufre, on aurait, en assignant à cet acide la valeur de 1 fr. 90 par 100 kilogrammes, 10 fr. 50 pour prix de revient moyen du soufre pur, auxquels il faudrait ajouter, outre les frais généraux, l'intérêt ou l'amortissement des ateliers spéciaux où on le fabrique, ce qui amènerait à peu près à ce prix de revient de 12 francs que l'on a déjà atteint dans l'usine de Manheim, mais que la pratique continuée de cette régénération doit abaisser encore. Il faudrait des fabriques placées dans des conditions bien exceptionnelles pour que le soufre de Sicile pût y revenir à aussi bas prix. Cette régénération du soufre constitue donc une opération qui, toujours fructueuse bien qu'à des degrés différents, soit dans les usines où on fabrique du chlorure de chaux, soit dans celles qui n'en produisent pas, paraît avoir pris place d'une manière stable dans la fabrication des produits chimiques. Offrant un débouché assuré à tout l'acide recueilli dans une usine, à quelque faible degré qu'on l'obtienne, cette régénération ne peut manquer d'amener tôt ou tard dans toute les fabriques la condensation de la totalité de l'acide chlorhydrique, au grand profit de la santé des ouvriers, et en augmentant les bénéfices de la fabrication. On évalue, dans les grandes usines anglaises, à un tiers environ de l'acide qu'on est forcé d'y condenser la quantité de celui que son degré trop faible ne permet pas d'employer à la fabrication du chlorure de chaux. C'est cette quantité d'acide, trop grande pour qu'on puisse songer à l'utiliser pour la production du bicarbonate de soude

qui, jointe à celle que contiennent les résidus de chlore, sera employée dans ce pays à la régénération du soufre. Mais on voit, d'après le bas prix que l'on attribue à l'acide chlorhydrique dans cette régénération (1 fr. 90 les 100 kilogrammes), qu'il pourrait recevoir un emploi bien plus fructueux encore si, l'obtenant plus concentré, on pouvait l'appliquer à la fabrication du chlorure de chaux.

Si cette régénération du soufre peut avoir lieu avec avantage par l'emploi de l'acide chlorhydrique libre, bien qu'évalué à un bas prix, elle sera employée avec plus d'avantage encore dans les usines où se fabrique ce chlorure de chaux, puisqu'on y utilise de l'acide qui serait perdu dans les résidus du chlore. Selon qu'on laisse plus ou moins d'acide dans ces résidus, on peut obtenir avec la charrée de soude qui provient de la fabrication courante, ou plus, ou moins d'eau jaune qu'il n'en faut pour l'employer entièrement. En ce moment, à Dieuze, ce sont les eaux jaunes qui font défaut, et l'on a recours aux charrées anciennes pour augmenter la quantité d'eaux jaunes oxydées. Mais si la décomposition de l'acide dans la fabrication du chlore y était plus complète, ce serait l'inverse qui aurait lieu; les eaux jaunes seraient en excès, et il faudrait prélever de l'acide chlorhydrique sur la production journalière pour compléter leur traitement, ce qui, en diminuant la quantité d'acide chlorhydrique employée pour le chlorure de chaux, augmenterait un peu le prix de revient du soufre.

Abstraction faite des avantages pécuniaires qui peuvent résulter de l'opération, et en considérant la question seulement au point de vue des deux résidus que produisent les usines, on peut dire que le problème de les neutraliser l'un par l'autre est complétement résolu : les méthodes employées à Dieuze permettent de les transformer, par une action réciproque, en produits qui ne sont plus nuisibles, et cette pratique ne peut manquer de s'étendre peu à peu dans les usines situées dans les localités où la présence de ces résidus serait de nature à nuire à l'agriculture et à l'industrie.

Conclusions générales sur la fabrication de la soude et du chlorure de chaux.— En résumé, ces grandes usines, dont la construction et le travail journalier exigent tant de capitaux, ne produisent que deux sortes de composés, du sel de soude et du chlorure de chaux. Mais aussi, à quelle multiplicité d'usages ces deux agents ne sont-ils pas employés ? Le sel de soude sert à la fabrication du verre et du savon, au blanchiment des étoffes écrues, au blanchissage du linge, au dégraissage des laines, etc. ; son usage se lie ainsi aux premiers besoins de la vie. Quant au chlorure de chaux, outre son emploi comme désinfectant, il trouve dans le blanchiment des étoffes, une consommation des plus étendues. La nécessité de remplacer, pour la fabrication du papier, les chiffons manquent, par diverses sortes de fibres ligneuses qui consommant beaucoup de ce chlorure avant d'être transformées en pâte à papier, est certainement pour beaucoup dans les causes qui ont, dans ces dernières années, augmenté la consommation de ce produit et élevé son prix. Aussi voit-on la quantité de sel employé à la fabrication de la soude s'accroître avec l'aisance publique, dont elle est un des indices les plus assurés. Tandis qu'en France, au moment où se signait le traité de commerce, elle n'était que de 59,000 tonnes, elle s'est élevée, en 1865, à 89,000, à 97,000 en 1866, et ce qui a été délivré jusqu'ici montre qu'en 1867 elle atteindra le chiffre de 107,000 tonnes. C'est cet accroissement rapide qui, malgré les conditions si favorables dans lesquelles se trouve l'Angleterre pour la production du sel de soude, l'a empêchée jusqu'ici de porter une perturbation trop notable sur nos marchés intérieurs. Mais ses usines se sont accrues et multipliées aussi à peu près dans le même rapport, et la consommation de sel employé pour la soude qui était de 371,900 tonnes en 1866, dépasse sensiblement 400,000 tonnes en 1867. La liberté complète de la production et du commerce du sel, dont jouit ce pays, contribue au développement de ses fabriques de soude. La surveillance qu'exige en France la livraison du sel en franchise

pour la fabrication des soudes, surveillance que l'administration des douanes a su du reste rendre douce aux fabricants, sans compromettre les intérêts du trésor, est de 1 fr. 10 par 100 kilogrammes de sel de soude. En défalquant cette somme du droit protecteur, il reste 3 francs environ, qui, ajoutés aux frais que font les négociants anglais pour vendre en France, ne représente que 5 francs. Or, le prix de revient réel du sel de soude, en Angleterre, est bien plus bas qu'il ne faut le déduire des déclarations faites par les négociants anglais lors de l'enquête commerciale. Ce qu'ils avaient déclaré leur *coûter* 280 francs la tonne, se *vendait* peu de temps après, à Newcastle, 230 francs seulement. Les sels de soude à 80 degrés sont cotés en ce moment à 210 francs la tonne, à Londres, c'est-à-dire 260 francs à Paris. On peut donc assurer que si le débouché de l'Amérique, aujourd'hui pacifiée, ne vient pas détourner les producteurs anglais d'intervenir sur nos marchés, la fabrication de la soude, prospère pendant quelques années et qui le devient beaucoup moins de jour en jour, pourrait bientôt arriver à un grand état de souffrance, malgré le droit qui la protége contre nos puissants voisins. Ce droit, pour un produit dont la fabrication exige quatre fois son poids de charbon, est trop faible pour qu'on puisse sans danger pour nos usines, songer à le supprimer ou même à l'atténuer plus tard.

Traitement du sel marin par la silice et la vapeur d'eau. — L'acide sulfurique est, avons nous dit, l'agent le plus puissant et le plus économique des réactions chimiques. Il existe pourtant dans la nature un acide, l'acide silicique, qui n'a aucune valeur et dont l'énergie, par la voie sèche et à une température élevée, est manifestée par certains phénomènes naturels et donne lieu à quelques applications de l'industrie. Le verrier utilise le pouvoir acide de la silice et décompose par elle dans ses creusets, non-seulement les carbonates, mais encore les sulfates, de même que dans son four à fritter, il at-

taque par la silice, sous l'influence de la vapeur d'eau, le sel marin, qui ne doit qu'à cette réaction son emploi utile pour la fabrication du verre. Le rôle que joue dans l'éruption des volcans la proximité de la mer est connu de tout le monde, et quand on songe aux quantités d'acide chlorhydrique qu'ils dégagent, soit directement, soit par la décomposition du chlorure de fer, ainsi qu'à la richesse en soude des laves qui s'épanchent de leurs cratères, on se trouve amené à penser que la silice agit, dans cette circonstance, avec le concours de l'eau sur le sel marin, comme un acide puissant.

M. Gossage a eu l'idée de réaliser une réaction de ce genre pour obtenir du silicate de soude. Fabricant d'une qualité de savon dans lequel il a jugé utile d'introduire la silice, comme moyen détersif mécanique, il a voulu obtenir, en décomposant le sel marin par la silice et la vapeur d'eau, le silicate de soude, qu'il préparait, il y a quelques années, par l'action de la silice sur le sel de soude, et réaliser ainsi en grand et d'une manière industrielle l'expérience qui se fait dans tous les cours de chimie.

L'appareil dont se sert M. Gossage, dont les communications au Jury sont restées malheureusement très-incomplètes, paraît se composer d'une espèce de cubilot maintenu plein de charbon et d'où s'échappe un fort courant de flammes, c'est-à-dire d'un générateur de gaz combustible. La flamme lèche la sole d'un four intérieur qu'on maintient toujours plein de sel marin. Celui-ci s'évapore dans le courant d'air chaud que détermine l'aspiration produite par le tirage d'une forte cheminée. Ce courant d'air, avec la vapeur d'eau qu'on y injecte et le sel marin qu'il entraîne, circule dans une colonne descendante remplie de galets de silice. La décomposition du sel marin a lieu comme dans le vernissage des poteries de grès ; l'acide chlorhydrique se dégage dans la cheminée, et le silicate de soude se rassemble à la partie inférieure, comme la fonte au fond du creuset dans un haut fourneau. M. Gossage n'a plus alors qu'à traiter ce silicate de soude par les huiles de palme ou de coco,

pour obtenir un savon contenant une certaine masse de silice très-divisée.

Si, en faisant passer dans ce silicate un courant d'acide carbonique, on pouvait précipiter de la silice insoluble dans le carbonate alcalin, comme on précipite l'alumine de l'aluminate de soude, à l'usine de M. Merle à Salindres, le problème de la fabrication du sel de soude en partant directement du sel marin trouverait là une solution. Mais ce résultat n'a pas encore été atteint, et en présence de la forte chaleur nécessaire, de l'usure probable des appareils soumis à une vapeur alcaline, sous l'influence d'une température si élevée, il est naturel d'attendre que l'opération exécutée, même dans le but unique d'obtenir du silicate de soude, ait eu lieu pendant assez longtemps, pour qu'on puisse la juger au point de vue industriel d'une manière définitive. Mais les essais réalisés jusqu'ici témoignent de l'utile persévérance et de la hardiesse, si souvent heureuse, avec laquelle M. Gossage étudie toutes les questions qui se rattachent à la fabrication de la soude.

CHAPITRE IV.

POTASSE.

La soude n'est pas le seul alcali employé dans l'industrie, et, quoique son prix faible et son équivalent peu élevé la rende l'agent le plus universel de la puissance alcaline, elle est dans certains cas remplacée par la potasse, dont quelques industries ne peuvent se passer; la fabrication du salpêtre, des chromates, des cyanures, des savons mous, du cristal exigeront toujours l'emploi de cette base ou des sels qu'elle peut produire.

Les sources qui fournissent cet alcali sont bien connues : ce sont les cendres des bois d'où s'extrayent les potasses dites de Russie et d'Amérique, la distillation des liqueurs fermentées provenant de mélasses de betteraves, et le produit de la calci-

nation du résidu de leurs vinasses desséchées, la potasse du suint, celle des eaux de la mer recueillies soit par la combustion des plantes marines, soit par l'exploitation des eaux mères des salines. Les tentatives faites pour extraire cette base du feldspath, signalées dans le rapport de 1862, n'ont, comme tant d'autres, donné encore aucun résultat pratique.

Ce rapport renfermait aussi des documents précis sur l'extraction de la potasse des eaux de la mer, opération à laquelle le froid produit par la machine Carré avait pu donner une marche plus régulière. Grâce à la coordination des procédés qu'on avait employés dans l'usine de M. Merle, en Camargue, la fabrication du chlorure de potassium, commencée sur une grande échelle et donnant lieu à des transactions commerciales importantes, allait, en s'ajoutant aux autres productions très-restreintes de chlorure de potassium, permettre de fabriquer tout le nitrate de potasse consommé en France avec un produit recueilli dans notre pays.

Mais, en 1863, les conséquences de la découverte d'un gisement naturel de sels de potasse, faite en Prusse, vint changer brusquement cet ordre de choses, rendre deux fois plus faible le prix du chlorure de potassium et exiger, de la part des industriels qui produisaient les sels de potasse, de nouveaux efforts pour lutter contre une concurrence si écrasante et si inattendue. Devant ce fait nouveau, qu'on pouvait, à la rigueur, regarder comme un cas de force majeure, les marchés les plus explicites durent être résiliés, et l'industrie des eaux mères des salines, qui semblait solidement assise, se résigner à de nouveaux efforts.

Gisement de sel de potasse en Prusse.— Le développement de l'industrie en Prusse avait, il y a une trentaine d'années, rendu insuffisante, dans ce pays, la production du sel, dont une partie notable était fournie par l'usine de Schönebeck, exploitant, comme on sait, par voie de dissolution. L'attention de ceux qui cherchaient de nouveaux gites de ce sel dut natu-

rellement se porter sur la petite ville de Stassfürt, car une source salée, jaillissant au milieu de cette ville, la désignait naturellement pour un des sondages que le gouvernement prussien voulait exécuter. Le trou de sonde, commencé en 1839, rencontra le sel à 300 mètres de profondeur. En 1851, on s'arrêta à 580 mètres, c'est-à-dire après avoir foré 280 mètres dans la couche de sel, sans que rien dans les allures de la mine fit supposer qu'on s'approchait du mur de la couche. D'après quelques calculs géologiques très-vraisemblables, ce mur serait à 300 mètres encore plus bas; mais en laissant de côté ces calculs, qui donneraient au banc de sel une puissance de 580 mètres et en ne comptant que sur une couche de 280 mètres d'épaisseur déjà explorée, en supposant d'ailleurs à cette couche une étendue de 1,400 kilomètres carrés, indiquée par les sondages, on se trouve en présence de la plus grande masse connue de sel qui ait été accumulée dans le sol par suite de l'évaporation naturelle des eaux salées pendant les périodes géologiques. C'est cette masse inépuisable de sel gemme, que permettent d'exploiter, depuis sept à huit ans, deux puits creusés à Stassfürt, et un troisième, creusé en 1858, en Anhalt, dont le terrain n'est séparé de celui de Stassfürt, qu'il enclave, que par une rivière, la Bode, qui coule entre les deux.

A une profondeur de 280 mètres environ, on trouva, en creusant les puits de Stassfürt, un mélange de sels de potasse, de soude et de magnésie. Leur présence, sur une épaisseur d'environ 70 mètres, ne faisait augurer rien de bon du gisement salin qu'on cherchait, et plus d'une fois, en voyant diminuer la proportion de sel marin contenue dans l'eau du trou de sonde, on fut sur le point de renoncer au fonçage du puits. L'espérance, justifiée plus tard par l'événement, que cette couche de sels impurs n'occupait que la partie supérieure du gisement, détermina cependant à continuer ce fonçage. Ainsi, par une résistance du même genre que celle que les Sauniers ont, pendant si longtemps, apportée à l'exploitation des eaux mères des salines, la préoccupation de la recherche

exclusive du sel marin pur, faisait regarder, comme inutiles ou même comme nuisibles, les produits qui le recouvraient, et qui font pourtant la principale richesse du gisement.

Ce fut M. H. Rose qui signala, en 1859, cette richesse. L'exploitation du sel gemme, commencée en 1857, avait déjà fourni des quantités considérables de sel marin, avant que l'on eut pensé à utiliser les composés potassiques, mais un échantillon de l'un de ces sels ayant été soumis à M. H. Rose en 1859, il reconnut bien vite que ce produit naturel n'était autre que ce chlorure double de potassium et de magnésium hydraté ($ClK,2ClMg + 12HO$) qui, depuis quelques années, était, dans quelques salines du midi de la France, la forme sous laquelle on concentrait la potasse contenue dans l'eau de la mer. Il signala, à l'attention du gouvernement et des industriels, toute l'importance de cette découverte géologique, à peine indiquée cependant par les industriels allemands, lors de l'Exposition de Londres. Elle était surtout présentée alors comme une source où l'agriculture pourrait trouver à bas prix la potasse si nécessaire aux végétaux, et qui manque à certains terrains ; une quantité de 2,800 quintaux seulement avait été, en 1860, employée à cet usage exclusif.

Mais, dans le courant de l'année 1861, la consommation de ces sels, dont l'industrie venait de s'emparer, était devenue huit fois plus grande, et cette nouvelle quantité était elle-même décuplée en 1862, par une progression rapide qui ne devait pas s'arrêter-là. L'attention des chimistes et des ingénieurs fut alors attirée sur ce point, ignoré de l'Allemagne jusqu'alors. Les salines de Dieuze se demandèrent si elles ne pourraient pas découvrir chez elles des produits semblables, ce que la nature des eaux mères de leurs poëles rendait, d'ailleurs, bien peu probable. L'État se préoccupa aussi de cette nouvelle source de chlorure de potassium, qui lui faisait espérer d'acquérir le salpêtre à plus bas prix. Il résulta de là deux excellents travaux qui ont, de bonne heure, initié les industriels français au développement rapide que prenait l'exploita-

tion des sels de potasse en Allemagne. Le premier, dont nous sommes redevable à M. Fuchs, ingénieur au corps impérial des Mines, a été publié dès 1864; quoique renfermant des notions pleines d'intérêt sur l'exploitation de ces sels et leur application à l'agriculture, il traite la question plus spécialement au point de vue du géologue et du mineur. Le second, publié en 1866, par M. Joulin, ingénieur des poudres, s'occupe, avec plus de détails, de la question technique et des conséquences que peut amener, pour l'industrie des produits potassiques, cette nouvelle richesse minérale presque indéfinie, car bien qu'on n'ait pas encore reconnu à la couche une étendue égale à celle du sel gemme, elle n'en serait pas moins, telle qu'elle a été reconnue, capable d'alimenter de potasse le monde entier pendant un grand nombre de siècles.

Le rapporteur semblerait dès lors n'avoir autre chose à faire que de renvoyer à la lecture de ces travaux, mais, comme toute exploitation naissante se modifie fréquemment avant d'arriver à sa perfection, les procédés ont reçu depuis ces publications quelques améliorations qu'il importe de faire connaître, en utilisant les renseignements recueillis récemment auprès des fabricants. En leur joignant quelques emprunts faits aux mémoires cités, et notamment au travail de M. Joulin, le rapporteur pourra peut-être tracer un tableau utile de l'exploitation, telle qu'elle existe en ce moment, et caractériser ce fait, le plus considérable, au point de vue industriel, qui se soit produit depuis l'Exposition de Londres.

Ordre de superposition des sels. — Quels sont ces sels divers précédant le sel marin et dans quel ordre se superposent-ils? Pour répondre à cette question et pour comprendre l'origine de ces produits divers, il suffira de se demander ce qui arrive quand on procède, dans une saline, à l'évaporation de l'eau de la mer.

Après un premier dépôt renfermant du carbonate de chaux et des traces d'oxyde de fer, il se produit du sulfate de chaux,

véritable pierre à plâtre artificielle avec deux équivalents d'eau, puis une couche de sel marin, que surmonte ensuite le sulfate de magnésie. Bientôt apparaît la potasse; elle se dépose d'abord sous la forme de ce sulfate double de potasse et de magnésie à un équivalent de chacun de ces corps et à six équivalents d'eau, espèce bien connue de ce genre de produits formés par les métaux appartenant à la famille magnésienne. Il se forme ensuite du chlorure double de potassium et de magnésium; le tout enfin est recouvert d'une solution à 38 degrés de chlorure de magnésium, contenant des bromures, et qui peu à peu s'écoule dans le sol par infiltration.

Supposons qu'on n'opère pas le levage de ces produits, mais qu'au printemps suivant, les pluies de l'hiver ne les ayant pas redissous en entier, on fasse arriver sur le sol où ils se trouvent une nouvelle quantité d'eau de mer, celle-ci, quoique insuffisante pour dissoudre tout le sel marin et le sulfate de chaux, redissoudra tout au moins les sels formés par les eaux mères. La solution nouvelle, dont la concentration est augmentée, déposera plus promptement, par une nouvelle évaporation, une lame de sulfate de chaux, qui recouvrira le sel non redissous, puis une nouvelle couche de sel marin, puis une nouvelle couche de produits des eaux mères, dans l'ordre que nous avons indiqué. Recommençons la même série d'opérations, et nous aurons chaque année une nouvelle couche de sel marin séparée par un petit cordon de sulfate de chaux, et une eau mère liquide dont la densité et la quantité iront toujours croissant et que le sol ne pourra plus absorber. Mais si maintenant l'afflux de l'eau de mer cesse, l'évaporation s'effectuant sur l'eau mère elle-même, donnera, dans l'ordre que nous venons d'indiquer, les sels magnésiens et potassiques qu'elle peut fournir. Si des argiles viennent maintenant recouvrir le tout et soustraire le dépôt à l'action dissolvante des eaux de pluie, nous trouverons, comme résultat final, une couche épaisse de sel marin reposant sur le sulfate de chaux, entremêlée de couches de ce sulfate qui, séparant le travail de

chaque année de celui qu'a produit la précédente, permettront de compter le nombre des années qui ont contribué à cette formation saline, comme les couches de l'aubier marquent le nombre des ans employés à la formation du bois.

Or, c'est précisément la nature et l'ordre de disposition des sels divers qui, dans une épaisseur de 70 mètres, sont superposés sur la couche de sel marin. La puissance de ce dernier, encore inconnue, pourrait en quelque sorte être déduite de l'épaisseur de la couche des sels étrangers, si on supposait que les dépôts de Stassfürt ont été produits par l'eau d'une mer restreinte, qui, séparée de l'Océan comme l'étang de la Valduc près Marseille l'a été de la Méditerranée, se serait évaporée dans le cours des siècles; mais cette opinion est peu probable. En admettant une salure égale à la salure actuelle, il faudrait concevoir l'évaporation d'une mer de 20,000 mètres de profondeur, aussi grande que la dénivellation des monts Himalaya et des plus grandes profondeurs de l'Océan Pacifique, pour produire non pas l'épaisseur de la couche de sel probable, mais seulement celle de 280 mètres que le sondage a reconnue. Il est donc plus naturel d'admettre, avec M. Bischof, que cette partie de la Thuringe a été le point où, dans le cours des âges, se sont évaporées des eaux concentrées qu'y amenait le lavage d'un sol recouvert d'efflorescences salines, et par un afflux continu, que des changements dans la configuration du terrain ont interrompu plus tard.

Nature des sels des gisements prussiens. — Nous avons dit que la nature des sels formant ces dépôts était la même que celle des sels cristallisés par l'évaporation naturelle de l'eau de la mer; il y a pourtant quelques réserves à faire. Si quelques-uns des produits sont identiques, les autres, avec une composition analogue, présentent dans les dépôts prussiens une hydratation moindre. Le peroxyde de fer paraît y être peu hydraté, sinon dépourvu d'eau; le sulfate de chaux à deux équivalents d'eau déposé dans les salines a pour représentant

le sulfate de chaux anhydre. Là où, dans nos dépôts actuels, se forme du sulfate de magnésie à sept équivalents d'eau, on trouve le même sel à un équivalent d'eau seulement. Toutes ces circonstances font penser qu'à la suite de leur dépôt dans l'intérieur de la terre, ces masses salines, comprimées fortement par le poids des couches qu'elles supportaient, ont été, par les feux volcaniques, amenées à un certain degré de chaleur qui a pu diminuer leur degré d'hydratation. Ce qui rend cette opinion probable, c'est qu'on trouve dans la masse des rognons formés de borate de magnésie et de chlorure de magnésium, sels mêlés selon les uns, combinés selon les autres et constituant une nouveau minéral contenant de l'acide borique. C'est une espèce nouvelle, à laquelle les minéralogistes allemands ont donné le nom de *stassfürite*, nom qui ne dit rien sur sa nature, et auquel nous préférerions celui de *boracite magnésienne de Stassfürt.*

Il est probable que ces phénomènes éruptifs, qui ont apporté de l'acide borique, ont amené aussi de l'acide chlorhydrique et qu'il s'est produit du chlorure de calcium, quand le dépôt des sulfates a été effectué : car on trouve dans ces sels du chlorure double de magnésium et de calcium, qu'on a appelé *tachyrite*, et qui n'aurait pu se produire dans des eaux contenant du sulfate de magnésie. Peut-être est-ce à la production du sulfate de chaux produit par l'afflux d'eaux chargées de chlorure de calcium, dans des eaux riches encore en sulfate de magnésie et en sulfate de potasse, qu'il faut attribuer la formation d'un sulfate triple de chaux, de potasse et de magnésie, que les Allemands ont appelé *polyhalite.*

L'évaporation lente de ces eaux, ainsi que leur masse, ont pu produire des associations de sels que l'on n'a pas encore recueillies dans les salines actuelles. Ainsi la mine d'Anhalt a offert, à la couche supérieure de ces sels de potasse désignés d'une manière générique sous le nom de *kalisalz*, un composé qu'on peut considérer comme du sulfate double associé à du chlorure de magnésium et qu'on a appelé *kainite.* Récipro-

quement, l'action des eaux pluviales a dû, dans certains cas, altérer certains produits complexes : aussi trouve-t-on des rognons de chlorure de potassium pur, dont les Allemands ont remplacé le nom ancien, sel de Sylvius, par celui de *sylvine*. Ce sel est probablement le résultat d'un dédoublement opéré d'une manière naturelle sur le chlorure de potassium et de magnésium. Le désir d'honorer M. Carnall, directeur de l'Administration des mines en Prusse, a fait appeler ce chlorure double *carnalite*, tandis que celui de rendre hommage à M. Kieser, président de l'Académie d'Iéna, a fait appeler *kieserite* le sulfate de magnésie à un équivalent d'eau. Sans vouloir critiquer le motif respectable qui a déterminé la formation de ces noms spéciaux , nous préférons , pour la clarté de ce qui va suivre, nous servir des noms chimiques qui, réprésentant la composition de ces corps, rendront plus intelligible l'exposé des traitements auxquels on a recours pour extraire du kalisalz les sels simples et purs que réclame l'industrie.

Traitement des sels de potasse de Stassfürt. — Quelques-uns de ces traitements sont une imitation de ceux qu'on employait en France; d'autres ont été le résultat des recherches entreprises pour résoudre les questions que posait aux industriels allemands la complication et la variété de nature des sels sur lesquels ils opéraient. Ces problèmes, il faut le dire hautement, ont été attaqués avec vigueur et résolus avec intelligence. Le gouvernement prussien, de son côté, qui, dans l'origine, avait tiré un bénéfice de l'exploitation des sels bruts qu'il fournissait aux industriels, a compris que c'était en vendant la matière première au plus bas prix possible et en provoquant, par ce bas prix même, certaines transformations, qu'il contribuerait le plus à la prospérité du pays. Aussi, des industriels et des capitaux nombreux sont-ils venus apporter avec eux le mouvement et la vie, dans cette petite localité jusque là fort peu connue. Déjà, en 1865, 18 usines groupées, 9 autour du puits prussien et 7 autres auprès du puits d'Anhalt, les 2

autres dernières à quelque distance, avaient pris part à l'exploitation de ces sels. Ce nombre a diminué aujourd'hui, mais les fabriques qui restent ont augmenté beaucoup leur production.

L'exploitation des sels retirés de la mine donne lieu à 5 sortes de fabrications : 1° production du chlorure de potassium; 2° transformation du chlorure en sulfate de potasse ; 3° fabrication du carbonate de potasse avec le sulfate; 4° fabrication du sulfate de soude; 5° enfin, exploitation des produits potassiques pour la confection des engrais.

Nous allons étudier successivement chacune d'elles, en les comparant avec les fabrications de produits analogues qui ont lieu en France, et indiquant les perfectionnements qui ont été apportés à l'industrie des eaux mères depuis 1862.

Extraction du chlorure de potassium en Prusse. — Le chlorure double de magnésium et de potassium, qui constitue la carnalite, ne se trouve pas habituellement à l'état pur. S'il en était ainsi, le dédoublement par la redissolution, pratiqué depuis longtemps en France, où les industriels prussiens ont pu voir pratiquer cette opération, suffirait pour donner du chlorure de potassium. Mais le mélange salin que l'on exploite renferme, outre ce chlorure double, des quantités notables de sel marin et de sulfate de magnésie monohydraté.

Deux procédés sont employés pour extraire du kalisalz le chlorure de potassium pur : le premier, établi en 1862 par MM. Vorster et Gruneberg, et auquel se sont ralliés la plupart des fabricants, et l'autre qui, introduit à Stassfürt par MM. Leiller et Townsend, en 1863, est employé dans une autre fabrique très-importante aussi, celle de M. Douglas.

Dans cette dernière méthode, on opère avec du sel broyé et au moyen de grandes cuves de dissolution en fonte de $22^{m}05$ cubes de capacité; ces cuves sont closes, et on y fait entrer par le couvercle le sel broyé; un tube laisse pénétrer l'eau, et un intervalle annulaire fait arriver de la vapeur sous pression à 120 degrés de température, pour échauffer ce mélange.

La dissolution est accélérée par un brassage continuel que détermine un arbre en fer, muni de couteaux et mû par une machine à vapeur. Vingt tonnes de kalisalz se dissolvent en trois heures dans 13 mètres cubes d'eau. La dissolution, amenée dans des cristallisoirs en tôle, dépose par le refroidissement, d'abord sur le fond, des cristaux contenant 60 pour 100 de chlorure de potassium, et ensuite sur le côté, un produit contenant 70 pour 100 de ce corps. Ces sels sont mis à tremper dans de l'eau qu'on écoule au bout d'une heure. Il reste du chlorure, d'une teneur de 84 à 87 pour 100 en chlorure de potassium, le reste est du sel marin, et le produit ainsi épuré ne contient plus de trace de sulfate de magnésie.

Les eaux mères sont évaporées, soit à feu nu dans des vases en fer circulaires chauffés seulement sur leur pourtour, soit à la vapeur dans des vases en tôle très-allongés et demi-cylindriques, dans lesquels se trouvent des tubes noyés dans le liquide, et où circule de la vapeur d'eau à 3 atmosphères. Refroidies après leur concentration, ces eaux mères laissent déposer non du chlorure de potassium, mais du chlorure double régénéré et pur. Ce produit traité comme le sel brut dans des appareils plus petits, donne, par le refroidissement, du chlorure simple plus pur qui, lavé une ou deux fois dans les caisses de tôle, fournit un produit contenant de 85 à 90 pour 100 de chlorure de potassium. Ces chlorures, desséchés à l'étuve, sont broyés et mêlés. Le mélange, riche à 82 degrés en moyenne, et tenant 16 pour 100 de sel marin, constitue un sel éminemment propre à la fabrication du salpêtre.

MM. Vorster et Gruneberg, qui fabriquaient depuis longtemps à Kalk, près Cologne, du carbonate de potasse par le sulfate provenant de toute origine, se sont empressés, en 1862, de s'établir à Stassfürt. Ils emploient des vases d'une moindre dimension et un outillage plus simple et moins coûteux. Le kalisalz en blocs est fondu dans des cuviers de 3 mètres cubes environ, chauffés par un jet de vapeur; mais comme la dissolution est moins parfaite qu'avec les sels broyés, les résidus sont repris

par l'eau une ou deux fois. Le chlorure à 55 pour 100 que l'on obtient est amené, par le lavage, à 82 pour 100. Les eaux mères sont évaporées dans des chaudières spéciales de 3 mètres de long, $2^{m}3$ de large, et 1 mètre de profondeur; le fond correspondant au foyer est bombé, de manière à ne pas donner lieu à ces croûtes salines dont l'effet, en interceptant les communications calorifiques, est d'amener promptement la destruction des appareils. On évapore 6 kilogrammes d'eau avec 1 kilogramme de houille. L'évaporation à la vapeur augmente de 10 pour 100 les frais de combustible. Ces eaux mères fournissent ainsi du chlorure double régénéré et plus pur, qui sert à produire du chlorure moins chargé de sel marin.

Séparation des sels par le lavage.—Au lieu de dissoudre la totalité du minerai qui contient le chlorure double, il serait bien plus avantageux de séparer, par des moyens mécaniques, ce composé, le seul immédiatement utilisable, de ceux avec lequel il est mêlé. MM. Vorster et Gruneberg y sont parvenus par un mode de lavage analogue à celui que l'on exécute avec les minerais métalliques, lavage opéré, bien entendu, non avec de l'eau pure, mais avec l'eau mère d'une opération antérieure, et incapable de dissoudre les éléments de la masse saline.

Le chlorure double, par cela même qu'il contient douze équivalents d'eau, se présente comme le plus léger et se trouve, en effet, à la partie supérieure du dépôt; le sulfate de magnésie à un équivalent d'eau occupe la partie moyenne et est utilisé par ces industriels pour une autre fabrication; le sel gemme, qui occupe le fond, est rejeté. Quoique la séparation ne soit pas absolue, elle est suffisante pour rendre l'exploitation de ce chlorure double purifié beaucoup plus facile. Le travail est plus condensé, moins coûteux, et l'on n'y emploie que 6 parties de sel brut à 16 pour 100, au lieu de 7 qui étaient nécessaires par l'ancienne méthode, pour obtenir 1 partie de chlorure de potassium à 83 pour 100. Il faut à la vérité, dans cette méthode, employer

du sel broyé, mais la dépense est plus que compensée par les avantages de ce procédé que MM. Vorster et Gruneberg emploient depuis trois ans, et qui ne peut manquer d'être appliqué dans d'autres industries.

Le quantité de chlorure de potassium que produisent par ces procédés les fabriques nombreuses qui se groupent autour des puits de Stassfürt et d'Anhalt est considérable et peut être évaluée maintenant à 1,500 tonnes par mois. Ce produit se répand sur toutes les places de l'Europe ; le chlorure à 82 p. 100 se vend à Paris 22 francs les 100 kilogrammes. Aussi, devant cette production économique et illimitée, on a été porté à croire qu'aucune autre source de chlorure ne pourrait être exploitée d'une manière utile, et les opinions de M. Fuchs et de M. Joulin sont à ce sujet très-affirmatives. Mais nous pensons que l'on peut faire appel de ces jugements. Non-seulement le chlorure de potassium, qui reste comme un résidu dans la fabrication de l'iode et dans celle du carbonate de potasse, provenant des betteraves trouvera toujours son emploi, mais un procédé nouveau, qui commence à être mis en pratique en Camargue, dans la saline de Giraud appartenant à la compagnie Merle et que dirige M. Levat, avec le concours si actif et si intelligent de M. Franc, permettra, si la pratique confirme les espérances que des essais très en grand ont fait concevoir, d'utiliser d'une manière fructueuse pour la production du chlorure de potassium les sels bruts de potasse que l'on récolte sur les salines, et qu'on désigne sous le nom fort impropre de *sels d'été*.

Nouveau procédé pour l'extraction du chlorure de potassium des produits potassiques des eaux mères des salines. — Quand on compare la constitution des sels d'été avec celle du kalisalz exploité en Prusse, on les trouve plus riches en potasse, beaucoup plus riches en sulfate de magnésie, et ne contenant que des traces de chlorure de magnésium dont le sel prussien renferme 20 0/0 de son poids. Jusqu'ici le mode d'exploitation

de ces sels consistait à soumettre la solution à un froid artificiel, qui précipitait les 0.85 de sulfate sous la forme de sulfate de soude, et accumulait la potasse dans l'eau mère. Son évaporation, poussée à 36° Baumé bouillants, donnait un liquide d'une composition constante et contenant pour 4.2 de chlorure de magnésium, 15 de chlorure de sodium, 50 de chlorure de potassium et 20 de sulfate de magnésie; le refroidissement de cette liqueur fournissait du chlorure double. Or, l'expérience a appris que si on prend une solution de chlorure de magnésium pur à 34° Baumé bouillants et qu'on la fasse agir à ce degré sur un mélange contenant du sulfate de magnésie, du sel marin et du chlorure de potassium, éléments qui se trouvent dans le sel d'été, on obtient, quelles que soient leurs proportions, une solution ayant précisément la même composition que la précédente et propre dès lors à fournir, comme elle, par le refroidissement, un dépôt de chlorure double de potassium et de magnésium.

Il était naturel de supposer que l'eau mère qui surnage ce sel double, agissant de nouveau sur un semblable mélange, se chargerait de nouveau de potasse par une nouvelle opération, avec cette différence que, saturée, comme elle peut l'être à ce degré, de sel marin et de sulfate de magnésie, elle ne prendrait au mélange que du chlorure de potassium; or l'expérience a justifié cette supposition. Dans le sel d'été, il est vrai, la potasse est en grande partie à l'état de sulfate et non de chlorure; mais la théorie confirmée par l'expérience montre que, sous l'influence d'un excès de chlorure de magnésium, toute la potasse devient chlorure, avec production d'une quantité équivalente de sulfate de magnésie. Ce sulfate, joint à celui que le sel renfermait déjà, reste presque absolument insoluble dans le chlorure de magnésium; il en est de même du sel marin. Le résidu de la dissolution constitue donc un mélange très-riche en sulfate de magnésie, mélange d'où on pourrait extraire ce sel presque pur par les moyens mécaniques employés par MM. Vorster et Gruneberg, ou qui, par l'addition de la dose convenable de sel marin, peut être transformé en sulfate de soude.

Quel est le moyen le plus convenable et l'outillage le mieux disposé pour opérer ce traitement ? Dans l'usine de M. Merle, à la saline de Giraud, en Camargue, on opère de la manière suivante. Le sel de potasse brut est placé dans un cylindre très-résistant et communiquant avec un générateur renfermant une solution de chlorure de magnésium à 32 degrés. On la fait écouler sur le sel. La pression sous laquelle on opère facilite la filtration et permet d'agir avec une température de 130 à 140 degrés. Une pompe introduit constamment du chlorure de magnésium dans le générateur qui s'en trouve toujours rempli.

La solution très-chaude s'écoule et laisse cristalliser, par le refroidissement, du chlorure double de potassium et de magnésium, sans sulfate, et contenant peu de sel marin. On se propose d'utiliser la température de cette solution, au moyen d'un échangeur installé de manière à chauffer, en la refroidissant, l'eau mère de l'opération précédente, chargée de chlorure de magnésium, et qui doit être injectée de nouveau dans la chaudière. On comprend que, par ce mode d'opération, on évite les évaporations ainsi que les dépenses et les inconvénients graves qu'elles entraînent, à cause des croûtes et de l'usure des chaudières ; si la totalité de la potasse n'est pas déposée par le refroidissement, elle n'est pas perdue pour cela, puisque l'eau mère qui la retient rentre dans le roulement.

Quant au mélange très-riche en sulfate de magnésie qui reste non dissous, il est tout à fait exempt de potasse, ce qui n'a pas lieu avec le traitement prussien, dans lequel on rejette un résidu dont le poids est égal au tiers du minerai employé, et qui, renfermant 3 pour 100 de chlorure de potassium, représente à peu près un quinzième de la quantité de potasse que renfermait le sel brut. Cette potasse se trouve perdue, quel que soit l'usage auquel on emploie ce résidu.

Nouveau mode de dédoublement du chlorure double de potassium et de magnésium. — A cette modification radicale dans la manière de produire du chlorure double, il faut ajouter

un perfectionnement important dans son mode de dédoublement. Dans le nouveau procédé employé à l'usine de M. Merle, en Camargue, le chlorure double, au sortir des cristallisoirs, est porté dans de grandes bâches profondes, où il s'égoutte. On fait ensuite passer sur ces bâches un courant d'eau froide, qui, en dissolvant du chlorure de magnésium, passe bientôt de 0 degré à 34° Baumé; à ce degré, il ne se dissout plus de potasse. Dès que ce degré baisse, la liqueur, au lieu d'être écoulée au dehors, passe sur une seconde bâche, pleine aussi de chlorure double; en opérant ainsi successivement un lavage méthodique à l'eau douce, on obtient du chlorure de potassium purifié, et une liqueur, qui peut contenir sans inconvénient un peu de potasse, puisqu'elle rentre dans le roulement général. Le chlorure obtenu est beaucoup plus pur que le chlorure de Stassfürt; il ne contient que 5 centièmes de sel marin, au lieu de 16 pour 100 que renferment souvent les produits de cette localité. Cette circonstance qui est sans inconvénient quand le chlorure est destiné à la production du salpêtre, peut en présenter un très-grave lorsque ce chlorure de potassium doit servir à d'autres fabrications.

Comparaison des deux exploitations. — On peut assurer s lors que la découverte des chlorures prussiens, tout en ninuant notablement les avantages de l'exploitation des eaux ères des salines, n'en amènera pas cependant la suppres- n, et qu'il y aura toujours quelque intérêt, pour les établis- nents qui extraient le sel marin de l'eau de la mer, à pro- re des sels d'été, dont la récolte n'est presque pas plus coû- se que celle du sel marin lui-même. Celui-ci, ayant supporté dépenses générales de l'exploitation, ne laisse guère peser les sels des eaux mères que les frais de leur levage; or, il a toujours plus économique d'enlever des produits de la sur- e du sol, par un déblai en plein air, que de les retirer, comme Prusse, de galeries souterraines creusées à 300 mètres de fondeur. Le prix de vente actuel du kalisalz, abaissé presque

jusqu'au prix de revient, est pour les sels aussi riches en potasse que les sels d'été, de 1 fr. 33 les 100 kilogrammes, et le résidu de l'extraction du chlorure de potassium prussien, quand on l'exploitera, ne produira qu'une partie du sulfate de soude qu'on peut extraire des sels d'eté privés de potasse. A cet avantage qu'offrent les produits des salines, il faut ajouter que les sels d'été, obtenus dans des conditions à peu près toujours identiques, ont aussi une composition presque constante, et peuvent devenir l'objet d'une exploitation uniforme, tandis que dans les mines de Stassfürt et d'Anhalt, les sels, qui varient souvent de composition d'une couche à l'autre, ont mis plus d'une fois les fabricants dans la nécessité de modifier leurs procédés de fabrication, à la suite de nouveaux tâtonnements coûteux.

On voit donc que les sels de potasse des eaux mères peuvent apporter un bénéfice faible mais certain au salinier disposant d'une surface d'évaporation plus grande que celle qui correspond au sel marin qu'il peut vendre, et opérant sur un terrain suffisamment imperméable. L'exploitation de ces sels, concentrée dans quelques usines, tout en devenant la source de quelques nouveaux bénéfices, contribuera ainsi pour une certaine part, à retirer avec avantage de notre propre sol ce qu'un pays prudent ne doit jamais demander à son voisin, c'est-à-dire l'un des éléments de la fabrication de la poudre. Le seul changement, et il est considérable, que la découverte des gisements prussiens apportera à l'industrie des eaux mères, c'est qu'en 1862, on pouvait espérer d'exploiter avec avantage les eaux de la mer en comptant le sel marin comme un résidu, et n'attendant de bénéfice que des eaux mères, tandis qu'aujourd'hui, c'est l'inverse qui seul peut avoir lieu. Les terrains qu'on ne peut plus utiliser avec avantage pour l'évaporation des eaux salées devront être améliorés pour l'agriculture, et la fabrication de la potasse sera ainsi restreinte dans ces proportions étroites que lui assigne la fabrication du sel marin sur nos côtes, tandis qu'en Prusse elle doit n'être limitée que par l'absence de consommation des produits.

Sulfate de potasse. — Le chlorure de potassium obtenu, rien de plus simple que de le transformer en sulfate par les mêmes méthodes et dans les mêmes appareils que l'on emploie pour le traitement du sel marin. La seule différence, c'est que, pour que l'attaque soit complète, il est préférable d'opérer avec de l'acide sulfurique à 40° et non à 50°, comme avec le sel lui-même. Une partie du chlorure prussien transportée dans quelques usines en France, en Angleterre, et dans quelques parties de l'Allemagne, où existent des fabriques d'acide sulfurique, est ainsi journellement transformée en sulfate de potasse, destiné à fabriquer le carbonate; l'acide sulfurique ni même les pyrites ne pourraient aujourd'hui arriver économiquement à Stassfürt. Mais les gouvernements propriétaires des mines ayant accordé une diminution sur le prix du kalisalz, comme prime pour les industriels qui fabriqueraient sur place du sulfate de potasse en utilisant l'acide sulfurique contenu dans les sels naturels, ont provoqué, par ce stimulant, des essais variés qui ont enfin amené au but.

Production du sulfate de potasse avec les sulfates naturels. La première pensée fut de transformer d'abord ces sulfates naturels en sulfate de soude et de produire ensuite une double décomposition, avec ce sel dissous dans une très-petite quantité d'eau chaude et une solution saturée de chlorure de potassium. Mais cette décomposition ne se fait pas équivalent à équivalent. Pour trois équivalents de chlorure de potassium, il faut en employer quatre de sulfate de soude, et le précipité cristallin qui se forme est un sulfate double de potasse et de soude, qui se prêterait difficilement à la fabrication d'un carbonate de potasse pur.

Ce moyen ayant échoué, on eut recours alors à une nouvelle imitation des procédés employés en France, et on essaya de transformer le chlorure de potassium en sulfate double de potasse et de magnésie, l'un des composés par l'intermédiaire desquels on peut le plus aisément obtenir la potasse

pure. Exempt de sel marin à sa surface, quand il est bien lavé, ne contenant pas du tout de soude dans les cristaux, ce sel, quand on le décompose par la méthode de Leblanc, donne une potasse qui peut, au point de vue industriel, être regardée comme étant d'une pureté absolue.

On a depuis longtemps observé, dans les salines du midi de la France, que, quand on dissout dans l'eau bouillante les sels bruts de potasse, on obtient par le refroidissement plus de la moitié de la potasse, sous la forme de ce sulfate double, dont la quantité croît avec la proportion de sulfate de magnésie libre que renferme la masse saline. Par une addition convenable de sulfate de magnésie, on a pu même, il y a une vingtaine d'années, transformer en ce sulfate double, le chlorure de potassium lui-même, et c'est à ce procédé qu'on a eu d'abord recours, en Prusse, pour l'obtenir. Mais, pour lui donner ce degré de pureté que réclame son emploi pour la fabrication du carbonate de potasse, il fallait employer le sulfate de magnésie privé le mieux possible de sel marin. MM. Vorster et Gruneberg apprirent à préparer ce sulfate, en séparant du sel marin, avec lequel il est toujours mêlé, le sulfate de magnésie à un équivalent d'eau et en complétant son hydratation. Un tamis, dont la toile métallique a des mailles de 1 millimètre de côté, est suspendu à la surface d'une certaine masse d'eau. On le remplit de ce mélange de sulfate de magnésie monohydraté et de sel marin qu'on extrait de la mine. Bientôt le sel marin se dissout et les cristaux de sulfate monohydraté étant ainsi isolés, passent au travers des mailles et se précipitent au fond du baquet, car ils sont à peine solubles dans la solution saturée de sel marin. Cette poudre de sulfate monohydraté, complétant son hydratation, se prend au fond du vase, comme du plâtre et par la même cause ; on en retire une masse solide de sulfate de magnésie, à sept équivalents d'eau, lequel peut être employé, soit pour la production du sulfate de magnésie médicinal, soit pour la fabrication du sulfate double.

Ce sulfate double, ayant subi un dédoublement partiel par

un traitement méthodique à l'eau bouillante, peut, malgré le sulfate de magnésie qu'il contient encore, être transformé en potasse par le procédé de Leblanc; c'est ce qu'on a fait en France. Mais en Allemagne, on a préféré achever sa transformation et en extraire du sulfate de potasse pur, en le traitant par un excès de chlorure de potassium en solution bouillante. On obtient ainsi une liqueur qui donne du sulfate de potasse dans la première période du refroidissement, dans la seconde du sulfate double qui rentre dans le roulement, et enfin une eau mère renfermant les éléments du chlorure double, sel que l'on obtient par leur évaporation et qui sert à son tour à régénérer du chlorure de potassium.

A ce traitement par le chlorure de potassium, agissant à chaud, MM. Vorster et Grüneberg ont substitué, dans ces dernières années, une méthode de traitement à froid. En faisant passer, par une espèce de lixiviation méthodique, des solutions saturées de chlorure de potassium sur le sulfate double, ils enlèvent toute la magnésie à l'état de chlorure de magnésium, et laissent la potasse du sel primitif, et celle du chlorure de potassium qui se décompose, sous la forme de sulfate, transformable en carbonate sans autre épuration. La solution, dont la densité a été croissant, étant arrivée au terme où elle ne peut plus fonctionner utilement, on la fait rentrer dans le roulement général des opérations qui servent à donner du chlorure double, et elle fournit, sous cette forme, le restant de la potasse qu'elle contient. Mais il faut, pour que la transformation en sulfate de potasse soit complète, faire agir une quantité suffisante de chlorure de potassium; sans cela on n'obtient que du sulfate de potasse mêlé de quantités variables de sulfate double indécomposé.

Ce procédé, dont l'efficacité et l'exécution facile ont été constatées à la saline de Giraud, exigeant l'emploi d'un grand excès de chlorure de potassium, ne pouvait se présenter à l'esprit que dans la localité où ce sel se produit avec exubérance. C'est précisément la nécessité où on se trouvait en

France ou d'acheter du chlorure de potassium à l'étranger, ou d'en fabriquer dans l'usine même pour le remplacer, qui a provoqué la mise en œuvre, à la saline de Giraud, du nouveau procédé précédemment décrit. Mais il est peu probable que ce chlorure de potassium qu'on y obtient presque pur, soit employé à produire la réaction dont nous venons de parler. Les conditions de localité dans lesquelles il est obtenu permettront de lui donner un emploi plus fructueux, soit pour la fabrication du salpêtre (1), soit pour la production du carbonate de potasse, par sa transformation en sulfate au moyen de l'acide sulfurique.

Sulfate double naturel. — Les procédés que nous venons de décrire ont été d'abord exécutés en Prusse sur du sulfate double artificiel; mais on conçoit qu'ils seraient aussi susceptibles de se prêter au traitement de ce produit naturel, s'il s'en rencontrait. On a trouvé en Prusse, non dans les couches de Stassfürt, mais dans celles d'Anhalt, ce sulfate double, associé à un équivalent de chlorure de magnésium, ce qui ne change rien à la réaction propre à le transformer en sulfate de potasse; c'est le corps qui a reçu le nom de *kainite*. Mais la nature de ce composé, très-peu abondant d'ailleurs, est variable, et le sulfate de potasse qu'il produit, renfermant souvent 15 à 16 pour 100 de sulfate de soude, ne peut être employé qu'en agriculture ou pour la verrerie. On est, pour l'avoir pur, obligé dès lors d'obtenir du sulfate double de potasse et de magnésie, pur lui-même, au moyen du raffinage du produit naturel, et de le décomposer, comme nous l'avons indiqué, par la solution de chlorure de potassium, soit à chaud, soit à froid. La pâte de sulfate de potasse, obtenue par double décomposition, est égouttée de toute solution étrangère à l'aide d'un appareil à force centrifuge, lavée à l'eau douce et desséchée pour servir à la fabrication du carbonate de potasse.

(1) M. Merle est en effet devenu adjudicataire d'une fourniture de salpêtre à Marseille.

Carbonate de potasse. — Du sulfate de potasse au carbonate, il n'y a qu'un pas, et le procédé de Leblanc permet, comme pour la soude, de passer de l'un à l'autre. L'opération s'exécute dans les mêmes appareils et par les mêmes méthodes, si bien que la valeur du sel de soude et celle de ses éléments étant connues, on a cru pouvoir en déduire les frais de fabrication de ce produit et en conclure par analogie ceux que nécessiterait la transformation du sulfate de potasse en carbonate. Mais dans un pareil calcul on oublie un fait capital : c'est que la perte en potasse au four est bien supérieure à la perte en soude, et si on réfléchit que, dans la soude, le sodium lui-même ne coûte presque rien, tandis que dans les potasses artificielles, c'est le potassium qui a la principale valeur, on se défiera d'une appréciation qui ne tient pas compte de cette donnée importante.

Nous ignorons les observations faites dans les usines où l'on commence aujourd'hui en Prusse à opérer cette transfomation dans des proportions qui ne sont pas sans importance, car l'usine de Kalk, près Deutsch, produit par mois, avec 150 tonnes de sulfate, 100 tonnes environ de carbonate. Cependant cette production, qui s'accroît lentement malgré la faible valeur du chlorure de potassium, indique qu'on n'est pas éloigné de la limite de prix fixée par les potasses provenant d'autres sources.

Les potasses que l'on prépare à l'usine de M. Merle, au moyen des produits provenant des eaux mères, sont d'une grande pureté, conséquence de l'attention que l'on a apportée à éviter la présence de la soude dans les matériaux de leur production, et des soins qu'on a donnés à leur raffinage. Ces potasses, par leur mode de fabrication, ne ressemblent pas aux sels de soude ordinaires, mais à ces sels de soude purs, qu'on obtient par la dessiccation des cristaux. Les lessives, souvent plus sulfureuses que celles de la soude, sont traitées par un courant d'acide carbonique, qui, transformant les sulfures en carbonates et précipitant la silice et l'alumine, laisse une solution, qu'on évapore ensuite au four à réverbère. Ce sel de potasse

est alors raffiné par une dissolution, que rend facile la grande déliquescence du carbonate; les sels étrangers restent comme insolubles et la solution, concentrée de nouveau dans des chaudières de tôle et desséchée dans une moufle, fournit un produit que la cristallerie peut employer avec toute assurance.

Potasse provenant de l'incinération des végétaux. — Si la potasse des mers géologiques ainsi que celle des mers actuelles est appelée à devenir avec le temps la source la plus importante du carbonate de potasse employé dans l'industrie, il ne faut pas cependant méconnaître qu'en ce moment et probablement pendant bien des années encore, c'est la potasse empruntée au sol par les végétaux qui contribuera pour la plus grande part à nous approvisionner de cet alcali. Nos marchés de produits chimiques sont surtout alimentés de potasses provenant de l'incinération des arbres et des végétaux herbacés, de potasses de betteraves, et aussi, pour ne rien omettre, de potasses retirées du suint sécrété par les bêtes à laine aux dépens des végétaux dont ils se sont nourris.

On ne peut guère avoir de notions sur les quantités réelles de potasse qui se produisent par l'incinération des bois et des plantes herbacées, autres que la betterave, car dans les pays reculés encore en civilisation, où a lieu cette fabrication, la soude n'a pas encore pénétré et tout l'alcali employé au lessivage des étoffes ou à la fabrication du savon, est la potasse, élément des savons mous. Nous ignorons dès lors les proportions qui s'en consomment dans le pays lui-même, et il n'est guère possible de connaître autre chose que les quantités de potasse exportées par la Russie, la Hongrie, les États-Unis et les possessions anglaises du nord de l'Amérique, seuls pays producteurs de cet alcali.

Le mémoire de M. Joulin renferme des documents très-intéressants sur les quantités de potasse fabriquées dans ces derniers temps, dans ces différents pays. La Russie, pendant cinq années consécutives, a donné une moyenne de 9,500 ton-

nes environ. Les États-Unis, en admettant que leur production soit remontée au point qu'elle avait atteint avant la guerre, en produisent 5,000 tonnes; la Nouvelle-Bretagne, bien près de 7,000 tonnes; enfin la production annuelle de la Hongrie est de 5,000 tonnes. La somme de ces quantités est 26,600 tonnes, importées annuellement sur les marchés de l'Europe. En tenant compte de cette circonstance que ces potasses ne contiennent que 70 pour 100 de carbonate, on arrive au chiffre de 18,600 tonnes de carbonate de potasse pur. La puissance alcaline de ce carbonate n'étant que les 0,77 de celle du carbonate de soude, on voit que cette quantité de carbonate de potasse équivaut à 14,270 tonnes de sel de soude à 92°. Or, en ramenant à ce degré la production du sel de soude faite en Europe, pendant l'année 1861, prise pour point de départ, on trouve comme production probable 275,000 tonnes de ce carbonate. Il résulte de là qu'en 1861 la quantité de carbonate de potasse réel consommée pour les divers usages industriels était de 1/15e environ du poids du carbonate de soude, et si l'on compare la puissance alcaline des deux produits, on trouve que celle du carbonate de potasse n'était guère que 1/20e de celle du carbonate de soude. Ces rapports ne se maintiennent pas constants; tandis que la production du carbonate de soude s'accroît dans des proportions notables, celle du carbonate de potasse des cendres, restée stationnaire pendant quelques années, est par cela même dans un état de décroissance relative. Comme la production de la soude est, cette année, en admettant que les autres pays aient progressé comme le nôtre, 1.8 de ce qu'elle était en 1860, le calcul indique que la quantité de carbonate de potasse consommée aujourd'hui ne serait que 1/27e de la proportion du sel de soude et son pouvoir alcalin 1/36e seulement.

Cette quantité de potasse des cendres provient de deux sortes d'exploitations. La plus grande partie des potasses de Russie et toutes celles qui nous viennent d'Amérique sont fournies par l'incinération du bois, tandis que c'est au moyen des végé-

taux herbacés que s'obtiennent les potasses de Hongrie celles qui portent dans le commerce le nom de potasses « Kasan, parce qu'elles sont fabriquées dans quelques gouve nements voisins de cette ville, où elles trouvent leur princ pal marché.

Cette fabrication de potasses par les végétaux doit disp raître peu à peu, devant les quantités croissantes de celles q sont extraites directement du règne minéral. Les progrès de civilisation amènent chaque jour, en effet, un emploi du bo plus rationnel que celui qui consiste à le brûler pour utiliser l quelques centièmes de potasse que renferment ses cendre et, quant aux espaces qu'on cultive encore en plantes herb cées enlevant beaucoup de potasse au sol, ils ne peuvent ma quer de donner lieu peu à peu à une exploitation plus fru tueuse, la culture de la betterave, par exemple, qui fournir à la fois du sucre et de la potasse.

Potasse des betteraves. — En admettant que la potas provenant de l'incinération des plantes doive dans l'aven céder la place à la potasse tirée directement du règne miné ral, celle-ci ne pourra jamais exclure du marché la potass des betteraves, résidu d'une fabrication déjà rémunératrice

La mélasse de betteraves peut être considérée comme presque exclusivement formée de sucre cristallisable et de sels de soude et de potasse à acides organiques, auxquels sont mêlés des chlorures, des sulfates et des nitrates de ces deux bases alcalines. Les efforts tentés pour en tirer directement du sucre cristallisable ayant été jusqu'ici peu fructueux, on a eu recours à leur transformation en alcool et à la distillation des liqueurs fermentées. Cette distillation effectuée, il reste une espèce de vinasse, dont on a cherché à tirer parti. M. Dubrunfaut a montré comment, en les chauffant par la surface et en les concentrant dans un carneau étanche et, autant que possible par des chaleurs perdues, on pouvait, en complétant leu évaporation au four à réverbères et en calcinant le résidu des

séché, obtenir un mélange de sulfates, de chlorures et de carbonates de potasse et de soude, provenant de la destruction réciproque par la chaleur, des acides organiques et des azotates.

Ces mélanges sont réunis dans certaines fabriques, dont les plus importantes sont, en France, celle de M. Lefebvre de Corbehem et celle de M. Robert de Massy, où l'on y procède à la séparation des sels qu'ils contiennent. Le résidu, appelé salin de betterave, est vendu, selon le nombre de centièmes de carbonate de potasse qu'il contient, et que l'on désigne sous le nom de degrés dans le commerce de ce produit. La valeur de ce degré est variable; de 0f75, elle s'est abaissée dans de certains moments à 0f50; elle est maintenant de 0f60; le restant, quoique composé de produits utiles, est donné gratuitement à l'acheteur. Pour apprécier cette quantité de carbonate de potasse, on dose par le platine la potasse totale que renferme le salin, et par les moyens ordinaires la quantité d'acide sulfurique et de chlore qu'il contient. On défalque ensuite de la potasse totale celle qui serait nécessaire pour former avec ces corps du chlorure et du sulfate, et, en déterminant par le calcul le poids de carbonate que représente le reste, on obtient ce que l'on est convenu d'appeler titre du salin.

La dissolution de ce salin dans l'eau et l'évaporation de la liqueur permettent d'obtenir, à l'état d'isolement, du sulfate de potasse, du chlorure de potassium et du carbonate de soude mêlé d'un peu de potasse, très-pur d'ailleurs et applicable avec avantage à la fabrication du verre, enfin, du carbonate de potasse, contenant, selon qu'il a été épuré avec plus ou moins de soin, de 6 à 4 pour 100 de carbonate de soude, et désigné sous le nom de potasse de betteraves.

Les titres des salins ainsi exploités varient selon les localités. Ceux qui proviennent de l'Aisne marquent en moyenne 42°, tandis que les salins du département du Nord n'en marquent que 22. Les producteurs de potasse qui, étant en même temps cultivateurs de betteraves, connaissent mieux l'origine des salins qu'ils exploitent, assurent que les betteraves, culti-

vées sur le même sol, donnent, selon les conditions météorologiques, des quantités variables de potasse et de soude. L'année est-elle pluvieuse, la betterave produit peu de sucre, et le salin contient relativement plus de soude et moins de potasse qu'il n'en renferme dans les années sèches. Pendant les années où la pluie a été moins abondante, on obtient des betteraves plus sucrées et un salin où la potasse est augmentée, et qui contient moins de soude que le précédent.

On évalue à 10 pour 100 la perte de salin qui a lieu pendant la séparation des sels. Cette séparation exige par 100 kilogrammes de salin une dépense en combustible, main-d'œuvre et autres frais, de 12 francs pour les salins du Nord et de 9 fr. 50 c. pour ceux de l'Aisne, plus riches en potasse. On obtient pour ce prix avec les salins du Nord 22 kilogrammes de carbonate de potasse, 24 de carbonate de soude, 19 de chlorure de potassium et 8 de sulfate de potasse. Les salins de l'Aisne donnent, avec une dépense de 9 fr. 80 c. de frais de fabrication, 40 kilogrammes de carbonate de potasse, 12 de carbonate de soude, 18 de chlorure de potassium, et 8 de sulfate de potasse. En défalquant le prix de l'embarillage, et en attribuant aux produits accessoires les prix les plus bas auxquels sont vendus les composés analogues provenant d'autres sources, c'est-à-dire 37 francs les 100 kilogrammes pour le carbonate de soude épuré, 16 francs pour le chlorure de potassium et 25 francs pour le sulfate de potasse, le fabricant de potasse trouve encore, en supposant qu'il vende à 75 francs les 100 kilogrammes le carbonate de potasse qu'il obtient, un bénéfice de 1 fr. 90 c. environ par 100 kilogrammes de salin.

Ce bénéfice, qui est de 7 à 8 pour 100 du prix du salin soumis au traitement, et que diminuent encore le prix de la commission et du transport, quand le salin n'est pas produit sur place, ne semblerait guère pouvoir être abaissé, et la fabrication paraîtrait devoir être abandonnée si les potasses provenant du chlorure de potassium pouvaient descendre à un prix moindre. Mais un perfectionnement dans la fabrication du

salin de betteraves, introduit dans cette industrie depuis quelques années par M. Porrion, est venu diminuer considérablement le prix de sa production.

Ce perfectionnement consiste à faire intervenir une agitation rapide pour réduire en globules ténus la vinasse qu'on veut évaporer, et à faire circuler au milieu de cet espèce de brouillard artificiel l'air du foyer qui chauffe le four où on calcine l'extrait de vinasse, ainsi que la chaleur provenant de la déflagration et de la combustion de son extrait. Cet effet est obtenu au moyen d'une petite roue à palettes, mue par une machine spéciale avec une vitesse de 300 tours à la minute et tournant dans le carneau où on fait arriver la vinasse. Ce carneau a 6 mètres de long, 2 de large, 3,5 de hauteur. L'agitation divise la vinasse en gouttelettes, et la projette sur les parois, de telle manière que, dans le court trajet de 6 mètres, arrivant à 2 degrés à la base de la cheminée par où se dégage l'air chaud, elle est amenée à 24 degrés, concentration qu'elle doit atteindre pour être introduite dans les fours. M. Lefebvre a le premier acquis de M. Porrion le droit de se servir de cet appareil. En augmentant le nombre des fours et en le portant de 3 à 5, il a pu, sans changer le carneau et l'agitateur, augmenter notablement la puissance de l'appareil; il peut évaporer au moyen de sept fours jusqu'à 1,800 hectolitres de vinasse par jour.

Les frais de fabrication de ces salins peuvent être réduits, par l'emploi de cette méthode, à 6 fr. 50 c. pour 100 kilogrammes. Un franc de main-d'œuvre, autant pour l'intérêt, la réparation et l'amortissement d'un appareil du prix de 20,000 francs, joints à 4 fr. 50 c., prix de 3 hectolitres de charbon tendre à longue flamme, ce sont là les frais bien minimes de la production du salin. En continuant à admettre le prix de 0 fr. 60 cent. par degré, le salin du Nord marquant 22 degrés, est vendu maintenant par le distillateur au fabricant de potasse au prix de 13 fr. 20 c., prix sur lequel le fabricant de ce salin doit trouver un certain avantage. Celui-ci pourrait

donc diminuer, par l'adoption du procédé Porrion, son prix de vente de toute l'économie qu'amènerait l'emploi de ce procédé, c'est-à-dire de 5 fr. 50 c., et cela sans amoindrir ses bénéfices actuels. Or, comme dans les évaluations précédentes nous avons porté au plus bas prix probable les produits accessoires, cette somme, déduite du prix de revient de 22 kilogrammes de carbonate de potasse, abaisserait de 24 francs le prix de revient des 100 kilogrammes, ce qui permettrait de vendre ce produit à 50 francs environ les 100 kilogrammes, en maintenant les mêmes bénéfices actuels et pour le producteur de salin et pour le fabricant de potasse. C'est un prix auquel le carbonate provenant des exploitations minérales présenterait bien peu d'avantages, et, sur un marché limité, la potasse de betterave semblerait pouvoir se placer avant tout produit provenant d'une autre source. Mais ce marché ne peut manquer de s'étendre avec l'abaissement du prix, et la verrerie ordinaire, dirigée avec intelligence, ne négligera pas d'utiliser dans ce cas comme fondant, l'emploi des deux carbonates à équivalents égaux, et de diminuer ainsi les frais de combustible pour la fusion du verre. Cette pratique très-rationnelle pourrait augmenter considérablement la consommation de la potasse.

L'exploitation de la betterave fournit en ce moment à la France des quantités importantes de potasse. Il se produit, en moyenne, dans notre pays, pour 200 millions de kilogrammes de sucre, 100 millions de kilogrammes de mélasse, qui donnent 11 millions de kilogrammes de salin. En attribuant à ces salins un titre de 25°, et en admettant une perte de 10 pour 100, on en déduit une production de 2,485 tonnes de carbonate de potasse par an.

Cette quantité, qui doit s'accroître avec l'extension de la fabrication du sucre de betteraves, pourrait diminuer cependant par l'adoption de quelques nouvelles méthodes d'exploitation de la mélasse. M. Dubrunfaut, utilisant la faible diffusibilité du sucre comparée à celle des sels de potasse, a appliqué à l'industrie les faits si remarquables sur la dialyse, observés par

M. Graham. En faisant circuler sur les faces d'une lame de papier parchemin de la mélasse d'un côté et de l'eau douce de l'autre, il élimine une grande partie des sels, qui sont entraînés par l'eau, tandis que la mélasse s'enrichit en sucre qu'on peut extraire par la cristallisation. Mais, quoique employé déjà dans quelques fabriques, ce procédé ingénieux, dans lequel la potasse trop délayée pourrait sans doute être difficilement recouvrée, n'est encore qu'à l'état d'essai, et trop peu répandu pour influer sensiblement sur les quantités de carbonate de potasse que la fabrication du sucre de betteraves peut produire aujourd'hui.

Potasses du suint. — La fabrication des potasses du suint, décrite dans le rapport de 1862, continue à se faire à Reims par MM. Maumené et Rogelet. Elle fournit par an 150 tonnes au maximum d'un carbonate de potasse très-pur comme produit industriel, car il ne contient pas plus de 4 pour 100 de carbonate de soude ; il continue à fournir à la cristallerie une matière première justement appréciée. La fabrication de ce produit a été aussi établie à Elbeuf. Elle y commence à peine, mais elle paraît appelée à donner dans cette localité plus de produits que celle de Reims.

Sulfate de soude obtenu avec les sels des eaux-mères des salines et les produits prussiens. — Nous n'avons pas à revenir ici sur la fabrication en France du sulfate de soude dans les salines. On sait qu'elle a lieu par une double décomposition, déterminée par le froid sur une solution des premiers dépôts des eaux-mères des salines, dépôts formés de sel marin et de sulfate de magnésie, et désignés depuis longtemps sous le nom de *sel mixte*. C'est cette fabrication que sont venus étudier les industriels prussiens, quand ils ont voulu en importer une analogue à Stassfurt. Ils ont pu y suivre dans leurs détails les procédés employés soit à la saline de Giraud, appartenant à la Compagnie Merle, soit à celle de Berre, propriété de la Compagnie des salines du Midi. Ces

usines leur ont été montrées avec cette libéralité et cette absence entière de réticences que les grands industriels substituent aujourd'hui aux mystères dont on s'environnait autrefois, sans avantage sérieux, car ce n'est pas une base industrielle solide que celle qui est à la merci d'une indiscrétion.

Dans les premières années de l'exploitation prussienne, le prix élevé du chlorure de potassium concentra sur lui tous les efforts de la production. Mais la multiplicité des fabriques et la concurrence qu'elle amena ont rendu bientôt cette exploitation assez faiblement rémunératrice pour que les fabricants aient senti le besoin de ne plus dédaigner les produits accessoires. Ils sont parvenus à vendre à l'agriculture, qui paraît les apprécier, les résidus contenant encore de la potasse, ainsi qu'à utiliser le sulfate de magnésie à un équivalent d'eau et le sel marin qui l'accompagne, pour la fabrication du sulfate de soude par le procédé Balard.

Cette fabrication n'a été importée à Stassfurt que dans l'hiver de 1864 à 1865. La solution, qui doit être refroidie, contient 3 équivalents de sel marin pour 2 de sulfate de magnésie; ce sont là les proportions reconnues depuis longtemps en France comme étant les plus convenables pour la précipitation, au moyen du froid, de la plus grande quantité de sulfate de soude que peut fournir une solution donnée. On n'emploie encore en Prusse que les résidus de la fabrication du chlorure de potassium; ils contiennent le sulfate de magnésie nécessaire, et un assez grand excès de sel marin. Ces résidus, que l'eau attaquerait difficilement, sont d'abord exposés à l'air en grandes couches, jusqu'à ce que, par un complément d'hydratation, ils soient amenés au même état que les sels mixtes retirés des eaux mères; ils sont ensuite dissous dans l'eau chaude et transformés en une solution marquant 27 à 28°.

La fabrication du sulfate de soude n'a guère été effectuée jusqu'à présent que dans l'usine de M. Ziervogel, mais elle ne peut manquer de devenir plus générale. Au lieu de n'y employer que les résidus de la fabrication du chlorure de po-

tassium, on pourra y faire concourir les rebuts de l'extraction de la *carnalite*; ceux-ci, ne renfermant que 4 à 5 pour 100 de chlorure de potassium, ne peuvent servir à l'extraction de ce sel, tandis qu'ils contiennent 20 p. 100 de sulfate de magnésie monohydraté. Ces sels de rebut, qui représentent environ 1/5e du minerai vendu aux usines, sont employés aujourd'hui à remblayer les mines. Comme ils pourraient ne coûter aux industriels que les frais de chargement et d'extraction, leur transformation en sulfate ne saurait manquer de s'accroître peu à peu.

Modes de refrigération de la solution. — On sait que deux systèmes sont suivis en France pour la refrigération de ces solutions propres à fournir du sulfate de soude. Tantôt on les prépare d'avance, par la voie de dissolution artificielle, ou de dissolution naturelle opérée sur le sol, et après les avoir emmagasinées jusqu'à l'hiver dans des réservoirs de 4 mètres de profondeur, on les expose à la refrigération pendant les nuits froides, toujours si rares dans le midi de la France, et en opérant sur des couches de 8 à 10 centimètres d'épaisseur. L'opération s'exécute sur un sol rendu par le piétinage aussi imperméable que possible ; c'est le système suivi encore à Berre. Tantôt, au contraire, conformément à la pratique que M. Merle a introduite dans l'usine de Giraud, en Camargue, on les soumet à l'action refrigérante des appareils Carré. Ceux qu'on y emploie aujourd'hui sont d'une force telle, qu'ils peuvent enlever 50,000 calories à l'heure. La solution, que l'on fabrique chaque jour et qu'on laisse refroidir à la température de l'atmosphère dans un réservoir, s'écoule d'une manière continue dans le réfrigérateur, d'où le sulfate de soude déposé est enlevé par le mouvement d'une drague, tandis que l'eau mère, refroidie à 10°, s'écoule dans des appareils régénérateurs du froid, de manière à employer sa température basse pour commencer le refroidissement de la solution qui va entrer dans le réfrigérant. Le dépôt de sulfate de soude commence à se former à 8°, et ce sel engorge même parfois les tuyaux où circule l'eau que l'on va

frapper. On essaie de lutter contre cet inconvénient en refroidissant l'eau au contact de l'air autant qu'on le peut, de manière à commencer à en retirer du sulfate de soude, par un mode d'extraction qui, dans le midi de la France, ne peut réussir que pendant un nombre bien limité de jours.

Il n'en est pas des sels mixtes qu'on pourrait récolter dans les diverses salines comme des sels de potasse, dits sels d'été, dont il a été déjà question. Leur poids, comparé à la faible valeur du produit utile qu'ils peuvent fournir, ne permet pas de les transporter d'une saline un peu éloignée dans une fabrique centrale, et ils doivent être généralement transformés en sulfate de soude sur place, par le procédé de Berre, ou dissous et rejetés comme inutiles.

Le choix à faire en Allemagne pour la production du sulfate de soude entre les deux méthodes dont il vient d'être question, n'était pas douteux. M. Althans, ingénieur des mines de Berlin, envoyé par le gouvernement prussien pour étudier ces modes de fabrication, dût nécessairement conseiller la méthode suivie à Berre. Elle est évidemment la plus utilement applicable, dans un pays où l'on peut compter en moyenne sur trente nuits de gelée, la température étant assez basse pour qu'on puisse utiliser souvent le froid même dans la journée. La diminution des frais par l'emploi de ce procédé est cependant un peu compensée par la nécessité de construire des espèces de tables salantes, dans un pays où le terrain a beaucoup plus de valeur que dans les lieux où sont situées les salines en France.

Mode de dessiccation du sulfate de soude. — Le sulfate de soude qu'on obtient par le refroidissement dans quelques salines de France et en Prusse, contenant dix équivalents d'eau, doit être desséché.

M. Joulin assure qu'on fait en Prusse recristalliser ce sulfate avant de le calciner. Il est en France suffisamment pur pour pouvoir être desséché, après un égouttage préa-

lable. Cette opération de la dessiccation laisse encore beaucoup à désirer. Elle s'exécute, en Camargue, dans des caisses en fer portées sur des charriots aussi en fer, roulant sur des rails et que l'on pousse au nombre de trois dans un carneau oblong, où passent les produits de la combustion. Le sulfate se fond ; une partie, dans son eau de cristallisation, devenue anhydre, se précipite au fond de la caisse, l'autre est solidifiée par l'évaporation. On ne pousse pas la dessiccation jusqu'à la fin; quand elle est arrivée au terme qu'on veut atteindre, et que le produit ne contient plus que 7 à 8 pour 100 d'eau, on fait sortir du carneau la caisse la plus voisine du foyer, et on en ajoute une autre à l'extrémité opposée; le sulfate est détaché et placé dans un four à réverbère où sa dessiccation se complète. Il se salit dans ce four chauffé à la houille par la fumée qui y circule, et présente, quand on l'en a retiré, un aspect peu engageant, mais qui n'arrête pas les verriers, accoutumés à n'employer le sulfate que mêlé préalablement avec du charbon. Ils trouvent, dans ce produit, un fondant parfaitement exempt de sel marin et de fer, et tel que le réclame la fabrication des verres les plus purs. Cette dessiccation coûte, en moyenne, 2 francs par 100 kilogrammes de sulfate anhydre, et représente près des deux tiers de la dépense faite pour l'obtenir. Un sel qui se déshydrate entièrement à l'air semblerait cependant pouvoir être desséché par l'exposition au soleil d'une manière plus économique. Des essais ont été faits en Camargue dans ce sens, mais le ramollissement aqueux qu'il éprouve ne permet pas d'opérer sur le sol; il faut des surfaces bétonnées ou asphaltées; d'ailleurs le vent qui enlève le sulfate effleuri, et qui salit, par le sable qu'il soulève, celui qu'il ne dissémine pas, crée aussi des obstacles qui n'ont pas encore été surmontés.

Malgré la recristallisation qu'on fait subir au sulfate hydraté, les frais de dessication, selon M. Joulin, seraient moindres en Allemagne qu'en France. Sans doute, le prix du combustible y est faible, puisqu'on exploite à Stassfurt même un lignite

qui donne, à 1 fr. 25, autant de calorique que 100 kilogrammes de houille. Ce lignite brûle fort bien, surtout quand on l'associe à un tiers de houille. D'un autre côté, la main-d'œuvre est à Stassfurt moins élevée qu'en France. Il faudra cependant de nouveaux renseignements pour regarder ce fait d'un prix de dessiccation moindre comme bien démontré. Il est possible que, dans son excursion faite il y a trois ans, M. Joulin n'ait pu avoir sur cette exploitation à peine naissante des renseignements aussi précis que ceux qu'il a recueillis sur le chlorure de potassium.

Le prix de revient du sel de soude, obtenu au moyen du sulfate fabriqué par ce procédé, semblerait, quand on le compare aux prix de revient du produit anglais déclaré lors de l'enquête, laisser une marge assez grande. Mais ces prix anglais, indiqués en 1860, sont aujourd'hui bien abaissés, et les avantages qu'on pouvait attendre alors de cette fabrication de la soude doivent être maintenant assez diminués pour qu'il faille n'en tenir qu'un compte limité, en évaluant les bénéfices que pourront en retirer les fabriques de Stassfurt. Comme les salines en France, elles trouveront surtout leur avantage dans la fabrication des sels de potasse, et n'apporteront pas dès lors, à l'introduction en Allemagne des sels de soude anglais, une modification aussi profonde qu'on avait été tenté de le supposer d'abord.

Emploi des sels de potasse dans l'agriculture. — L'emploi dans l'agriculture a été la première application que l'on ait faite des sels de potasse de Stassfurt. Dans l'origine, on a employé directement le chlorure double de potassium et de magnésium; mais quoique la potasse qu'il contient soit utile à la végétation, la proportion trop considérable de magnésie a rendu l'emploi de ce minerai de potasse plus nuisible qu'utile, et il a suffi d'une année d'expérience pour qu'on y ait renoncé complétement. Certains résidus de la fabrication des produits purs obtenus dans les fabriques de produits chimiques, ont été

utilisés comme une source considérable d'engrais potassiques dont on fait grand usage en Allemagne, surtout dans les terrains tourbeux et humides désignés sous le nom de terrains acides, et où les prèles trouvent les conditions d'une végétation active. M. le Dr Frank paraît avoir été le premier à introduire l'emploi agricole de certains de ces produits, qui sont dans son usine l'objet d'une fabrication importante. Il faut signaler aussi MM. Vorster et Gruneberg, qui, dans leurs fabriques de Stassfurt, produisent chaque année entre 7 à 8,000 tonnes de ces engrais potassiques. Dans leur fabrique de Kalk, près Cologne, ils les associent aux sels ammoniacaux et à du superphosphate de chaux, obtenu en traitant par l'acide sulfurique le phosphate naturel des gisements de Nassau.

Les sels contenant la potasse et la magnésie, principalement à l'état de sulfate, sont ceux que l'agriculture préfère, et que présentent, comme plus efficaces, les essais nombreux qui ont eu lieu à leur sujet. On utilise pour cet usage, d'un côté les résidus de la dissolution du sel de potasse brut employé pour la préparation du chlorure, de l'autre, les sels déposés pendant la concentration des eaux mères. En les mêlant, selon la qualité des produits qu'on veut obtenir, soit avec du sulfate de magnésie monohydraté, soit avec du sulfate de potasse, on obtient ainsi des engrais plus ou moins concentrés, qu'on peut transporter à des distances plus ou moins grandes, selon la quantité de potasse qu'ils contiennent.

On comprend que la matière désignée sous le nom de *Kainite*, et qui est du sulfate double de potasse et de magnésie associé à du chlorure de magnésium, offrirait, si elle était au préalable dépouillée de ce dernier sel, le meilleur produit naturel pour la préparation des engrais potassiques; on commence aussi à l'employer à cet usage.

Quelques-uns des sels de potasse extraits de l'eau de la mer ont commencé, depuis quelques années, à recevoir en France un semblable emploi. La quantité de potasse contenue dans les sels recueillis sur les salines et désignés sous

le nom de *sels d'été*, est à peu près la même, comme nous l'avons déjà dit, que celle que contiennent les engrais allemands, leur composition est analogue, et ils peuvent dès lors servir au même usage. Aussi la Compagnie des salines du Midi a essayé de donner cette destination à une certaine partie des sels de potasse qu'elle récolte sur quelques-unes des salines qu'elle exploite. Leur emploi ainsi que celui des produits de Stassfurt peut offrir un amendement précieux, du moins aux sols pour lesquels la restitution de la potasse est nécessaire.

Tous les terrains, en effet, ne sont pas sous ce rapport dans les mêmes conditions. En Angleterre, par exemple, MM. Laws et Gilbert, qui se sont tant occupés de ces sortes d'études, pensent que le sol de leur pays fournit une dose de potasse suffisante, et ne croient pas devoir introduire cet alcali dans leurs engrais. On pourrait citer des fabriques de betteraves dans l'Aisne qui fonctionnent depuis quarante ans avec les produits de leurs propres domaines, et dont la fertilité ne s'est pas amoindrie, quoiqu'on n'y ait introduit aucun engrais autre que celui produit par les bœufs qui consomment la pulpe. On ne trouvera à cela rien d'étonnant, en se rappelant qu'une partie du sol arable est formée de détritus de roches formées elles-mêmes d'espèces minérales contenant de la potasse parmi leurs éléments.

Dans certains cas les essais faits en France sur l'emploi des sels potassiques paraissent avoir eu des résultats satisfaisants. Mais ceux que M. Dehérain a exécutés à Grignon avec une rigueur toute scientifique, et en employant, soit les sels de potasse des salines fournis par M. Merle, soit ceux qu'il avait tirés de Stassfurt, n'ont donné lieu à aucune augmentation sensible de produits ; la diversité de nature du sol peut expliquer d'une manière naturelle ces résultats opposés. On dira qu'une année est bien peu de chose en fait d'expériences agricoles ; mais M. Dehérain a obtenu des résultats semblables dans un second essai. Il est bien à désirer que, continuant ses études pendant plusieurs années consécutives, dans des

/ariés et d'une constitution connue, il nous apprenne, par
:xpériences directes et sûres, ce qu'on peut espérer en
:e de l'emploi de ces produits. On peut se demander, en
si leur introduction dans les engrais artificiels n'a pas été
: par des considérations théoriques, plutôt que justifiée
expérience directe toujours si difficile à bien faire.

. n'est pas le cas en Allemagne, où, à la suite de quatre
:s d'expériences qui ont semblé décisives, l'emploi des sels
tasse a été généralement accepté. Ces sels solubles pa-
.ient devoir être enlevés rapidement par les pluies, mais
avaux récents des chimistes ont prouvé que la base de ces
›otassiques était retenue par le sol, qui ne la cède aux
es que peu à peu, comme le ferait la décomposition du mi-
potassique lui-même. Non-seulement les eaux pluviales
;ans action sur cet alcali ainsi retenu, mais mieux encore,
agite de la terre végétale avec des solutions de sels de
se, on trouve dans la liqueur, à l'état de sels de chaux
: magnésie, l'acide sulfurique ou chlorhydrique avec le-
elle était combinée; la solution elle-même ne contient
d'alcali qui est retenu par la terre dans un état que la
:e ne peut encore préciser. M. Frank, de Stassfurt, en
ıt sur la terre végétale des solutions soit de sulfate de
;e, soit de chlorure de potassium, a pu constater par des
iences directes que le sulfate avait perdu tout son alcali,
ıversant une couche dont l'épaisseur n'aurait point été
ınte pour absorber toute la potasse du chlorure; celui-ci
:t à la potasse de pénétrer plus profondément. Ce fait
ssant explique, selon M. Frank, la différence qu'apporte
.es résultats l'emploi des sels de potasse ne contenan
.es sulfates, comparé à celui de produits potassiques,
mant des chlorures. La betterave, racine pivotante et en
ı allongé, se développe dans le premier cas en masses
lies portant des radicules qui ne s'étalent que dans les
ères couches du sol, par lesquelles la potasse a été ab-
:. Mais si, dans le même sol, on ajoute des engrais potas-

siques chlorurés, ou même si on associe à l'engrais primitif une certaine quantité de sel marin, sel qui, d'après les lois de la double décomposition des sels, doit produire du chlorure de potassium, la végétation de la betterave reprend ses allures ordinaires, et elle pénètre profondément dans le sol, où ses radicules peuvent puiser la potasse nécessaire à son développement.

Ce sont surtout, en effet, les cultivateurs de betteraves qui utilisent ces engrais et, quoique ceux qui contiennent trop de sel marin leur conviennent moins, l'origine de cette plante la rend propre à supporter, ainsi que l'a montré récemment M. Péligot, une plus grande quantité de chlorure de sodium que beaucoup d'autres végétaux. Les fabricants de sucre ont toujours à craindre cependant qu'un excès de ce sel marin n'amène dans le jus un élément de ce composé peu cristallisable de sucre et de sel marin que M. Péligot a fait connaître, et dont la présence nuit beaucoup à la cristallisation des sirops.

Chlorure de magnésium. — Les eaux mères des salines, quand l'évaporation sur le sol les a amenées à 37° B^é^ et qu'elles ne renferment plus de sels de potasse, sont, à l'usine de Giraud, conservées dans des réservoirs spéciaux pour servir à deux autres usages. On peut les utiliser pour la fabrication du chlorure de magnésium et pour l'extraction du brome.

Si on les concentre par le feu de manière à leur faire marquer 38° à l'ébullition, elles laissent déposer un peu de sulfate de magnésie et se prennent en une masse de cristaux entrelacés de chlorure de magnésium hydraté. Il est facile d'obtenir ce produit en Allemagne, par l'évaporation au même degré des eaux provenant du dédoublement du chlorure double de potassium et de magnésium.

On sait que ce chlorure de magnésium hydraté n'a besoin que de chaleur pour se transformer, sous l'influence de la vapeur d'eau, en acide chlorhydrique et en magnésie. Pour que cette opération devînt fructueuse, il faudrait se trouver dans

des circonstances où le prix de cet acide chlorhydrique fût convenablement élevé, ou bien il faudrait que la magnésie elle-même eût une assez grande valeur. Mais, d'un côté, l'hydrocarbonate de magnésie qu'on importe de Grèce ne revient pas à plus de 9 francs les 100 kilogrammes rendu dans nos ports, et, de l'autre, on est encore loin d'avoir l'emploi de tout l'acide chlorhydrique qui se produit nécessairement pendant la fabrication de la soude. La double condition qui serait nécessaire est dès lors loin d'être remplie ; aussi les essais industriels qu'on a tentés en France pour faire de la décomposition du chlorure de magnésium une opération industrielle n'ont pas été suivis, et les tentatives qui ont également eu lieu en Prusse y sont restées sans succès.

Ce n'est pas qu'elles n'aient été nombreuses. La décomposition du chlorure de magnésium y a été tentée, soit dans des vases fermés, soit dans des fours à réverbères, soit enfin dans des moufles. La difficulté de remuer la matière, dans le premier cas, et le mélange avec beaucoup d'air de l'acide chlorhydrique produit dans le second, n'ont pas permis d'exécuter avec avantage cette décomposition. L'emploi de la moufle est préférable, mais l'opération est peu fructueuse. Au lieu de chercher à obtenir de la magnésie et de l'acide chlorhydrique, on pourrait se contenter d'extraire de la magnésie en la précipitant par la chaux, ou mieux encore par la chaux obtenue en calcinant les dolomies. Cette opération, qui peut s'exécuter par la voie humide, réussit encore mieux, selon les observations de M. Sorel en France, et de M. Frank à Stassfurt, quand on passe au four à réverbère, le mélange de chaux et de chlorure de magnésium. M. Sorel emploie la solution de chlorure de magnésium à 20° et la mêle avec un peu moins d'un équivalent de chaux. En lessivant la matière, on obtient la magnésie et du chlorure de calcium, sel qu'on transforme en Allemagne en chlorure de barium par sa fusion avec du sulfate de baryte en poudre. Ce chlorure de barium est ensuite employé pour faire le sulfate de baryte, précipité

qu'on appelle blanc fixe et qui est en ce moment chez nos voisins l'objet d'une grande consommation. On l'emploie à produire ces papiers d'un blanc pur, imitant le linge, et avec lesquels on confectionne des objets divers tels que cols de chemise, objets pour la toilette des femmes, dont le blanchissage et l'apprêt coûteraient plus que l'objet lui-même fait avec ce papier. Plus d'un million de cols de ce genre sont expédiés par semaine d'Allemagne pour les États-Unis.

Oxychlorure de magnésium. — Si le chlorure de magnésium est resté jusqu'ici à peu près sans application, une découverte récente de M. Sorel va lui donner peut-être un emploi des plus importants. Cet ingénieur, plein d'esprit d'invention, à qui l'industrie est redevable de cette application si précieuse, la galvanisation du fer, a fait connaître, il y a sept à huit ans, une propriété nouvelle du chlorure de zinc. Il a montré que la solution concentrée de ce sel, gâchée avec de l'oxyde du même métal, produit, en peu d'instants, un oxychlorure formant d'abord une pâte d'une finesse de grain extrême, susceptible de durcir promptement, et permettant ainsi la reproduction par la voie du moulage des objets artistiques les plus délicats. L'art de la décoration architecturale a tiré parti de cette découverte pour des travaux de luxe et de restauration. Le magnifique dallage mosaïque de la Sainte-Chapelle, entre autres, a été fait avec cet oxychlorure; mais on conçoit que le prix élevé de ce produit doit en rendre l'emploi très-limité.

On sait que les chimistes, dans l'établissement d'une classification naturelle des métaux, sont amenés à ranger le zinc à côté du magnésium. Cette analogie a suggéré à M. Sorel l'idée de produire un oxychlorure de magnésium analogue à celui de zinc, et il a pleinement réussi. Il a obtenu ainsi un nouveau ciment analogue à l'ancien, mais d'un prix beaucoup moindre, et dont la découverte montre, une fois de plus, l'heureuse influence de la science pure sur le développement de l'industrie.

Henry Sainte-Claire Deville avait déjà observé que la
sie pulvérulente, par une espèce de prise, conséquence de
ydratation, donnait lieu à une matière en quelque sorte
line et d'une grande dureté. Cette base pourrait donc, à
ule, servir à produire une sorte de ciment ; mais celui
rme son oxychlorure est d'une prise beaucoup plus
te, et peut permettre d'agglomérer des quantités consi-
es de matières étrangères.

magnésie qu'on y emploie est calcinée. On l'obtient, ou
hydro-carbonate de Grèce, ou au moyen du chlorure de
sium par le procédé décrit ci-dessus. M. Sorel fait avec
magnésie et une solution de chlorure de magnésium
une pâte molle se moulant comme le plâtre, blanche,
t l'ivoire par sa légère translucidité, et susceptible, par
ion de matières colorantes minérales, de prendre toutes
uleurs. Du jour au lendemain cette pâte devient solide ;
cissement, qui augmente peu à peu, lui fait atteindre la
on du marbre dont elle offre alors une parfaite imitation.

Sorel a employé son ciment pour confectionner des
ques en ciment et marbre qui sont aussi d'un très-bel effet
tif. Sur une plaque de marbre blanc, on dépose sur les
s que l'on veut réserver une encre grasse qui forme le
lu dessin ; ce qui doit former le dessin lui-même est
à nu. On corrode ensuite par l'acide chlorhydrique
ion de marbre non réservée. L'encre grasse étant enlevée,
nplit la gravure de ciment coloré, et lorsqu'il est durci,
dresse et on le polit en même temps que le marbre.

conçoit qu'on peut, par le même moyen, obtenir des par-
mixtes, en bois et ciment de couleur, formant mosaïque.
cela, on découpe, au moyen d'une scie, des planches en
ur de la forme voulue et de dix millimètres d'épaisseur ;
uble ces planches découpées avec d'autres planches
s, et on remplit les vides avec le ciment coloré qu'on
et qu'on polit quand il est durci. MM. Martin et Sauvo,
iers à Paris, commencent à utiliser le nouveau ciment

de M. Sorel pour enchâsser les petits cubes de marbres colorés avec lesquels ils composent leurs mosaïques.

Mais ce qu'il y a d'utile dans ces procédés de décoration le cède de beaucoup en importance aux avantages qu'on peut espérer de la faculté que possède ce ciment d'agglutiner des quantités considérables de matières minérales. La fabrication de ces agglomérés est très-simple. Si on prend une partie de magnésie qui vaut à Paris 0 fr. 30 le kilogramme, si on la mêle avec 30 et même 40 fois son poids de sable siliceux ou calcaire, et si on humecte le tout avec une solution à 25° de chlorure de magnésium, provenant des salines ou de l'exploitation de Stassfurt, on obtient une masse aussi dure que le moellon avec lequel on bâtit à Paris, et qui, sans y comprendre la main-d'œuvre et le moulage, reviendrait, d'après M. Sorel, à 32 francs le mètre cube, tandis que le calcaire taillé vaut 58 francs. On comprend que si l'expérience en grand et la sanction du temps venaient confirmer ces faits si remarquables, sans manifester des inconvénients qui peuvent échapper à l'observation dans ces premiers essais, on pourrait bâtir solidement là où les matériaux manquent, et, en ne transportant que la magnésie et la dose de chlorure de magnésium nécessaires, agglomérer les matières plus ou moins dures qui se trouvent sur place.

M. Sorel a fait de son ciment une autre application, aussi très-importante, pour durcir et rendre moins perméable à l'eau la surface des murs bâtis en calcaire tendre ou en plâtre. Il emploie pour cela un ciment très-fluide et composé spécialement pour cet objet, et l'applique à la brosse comme un badigeon ordinaire. Ce procédé, que M. Sorel assure être plus efficace que la silicatisation, est beaucoup moins coûteux. Il a déjà la sanction de deux années d'expérience. C'est l'analogue de cette peinture à l'oxychlorure de zinc que M. Sorel avait conseillée dans le temps et dont l'industrie des bâtiments ne s'est peut-être pas assez préoccupée.

Qu'on songe aux masses énormes de chlorure de magnésium

concentré dans les salines et rejeté jusqu'ici à la mer comme sans emploi; qu'on se rappelle les quantités considérables que pourrait en produire l'exploitation de Stassfurt, si elle recueillait tout celui qui devient libre par le dédoublement du chlorure double de potassium et de magnésium, et l'on appréciera toute l'importance de la découverte nouvelle de M. Sorel. Mais elle n'a pas encore commencé à être l'objet d'une exploitation, et le Jury de la classe 44, qui s'était imposé la loi de ne récompenser que les découvertes industrielles sanctionnées par l'expérience et devenues déjà l'objet d'une fabrication régulière, tout en priant le rapporteur d'exprimer la vive sympathie par laquelle il s'associe à ces efforts, n'a pas pu voter de récompense à M. Sorel, qui en a, d'ailleurs, reçu déjà de si élevées.

CHAPITRE V.

BROME ET IODE.

Extraction du brome. — Les eaux mères à 37°, mises en réservoir dans la saline de Giraud, quand elles ont produit les sels de potasse bruts appelés *sels d'été*, renferment, outre le chlorure de magnésium, un peu de sulfate de magnésie, et une certaine quantité de brome qui commence à devenir aujourd'hui l'objet d'une application industrielle. Il s'y concentre aussi tout ce qui reste à découvrir dans l'eau de la mer.

Longtemps connu seulement dans les laboratoires, comme un objet d'étude de la chimie minérale pure, le brome a commencé à s'introduire dans l'art de la photographie par l'accélération qu'il apporte dans certains cas à la formation des images. Le développement de la chimie organique a plus tard donné à ce corps un emploi beaucoup plus étendu. Moins actif que le chlore, qui souvent détruit les composés organiques, supérieur en énergie à l'iode qui ne peut souvent produire les

réactions voulues, le brome, qui d'ailleurs forme le plus souvent des combinaisons cristallisables, a rendu des services nombreux dans l'étude des phénomènes de substitution.

Depuis que la chimie organique est sortie des laboratoires pour devenir industrie dans les ateliers, le brome l'y a suivie, apportant, outre les qualités générales qui peuvent le faire préférer à l'iode, son équivalent plus faible, qui permet d'obtenir, avec 80 de ce corps, ce qui nécessiterait 127 d'iode, ainsi qu'un prix notablement plus bas à poids égal, prix qui ne peut manquer de s'abaisser encore davantage. La production de ces matières colorantes nouvelles qui contiennent des radicaux alcooliques substitués à l'hydrogène dans les ammoniaques composés, commence à employer le brome pour ces substitutions. On assure que, dans quelques fabriques de toiles peintes, on a essayé d'utiliser ce corps mêlé avec de l'argile pour produire, sur des nuances délicates, des enlevages que le brome paraît effectuer avec plus d'avantages que le chlorure de chaux. Pendant la guerre civile des États-Unis, on s'est servi du brome dans les hôpitaux américains pour y maintenir une atmosphère désinfectée. Ce corps, qui ne décompose pas l'eau et ne se transforme pas à son contact en acide comme le chlore, porte, dès lors, toute son activité sur les matières organiques qui peuvent exister dans l'air. La température de son ébullition (60°) permet de régler d'une manière sûre la quantité qui doit se répandre dans une atmosphère dans un temps donné, au moyen de l'évaporation spontanée s'opérant par une surface déterminée. Il ne peut donc manquer de remplacer le chlore dans la désinfection de l'air, quand son prix abaissé permettra de l'appliquer à cet emploi.

La production du brome avec ces eaux mères est facile. Il suffit, pour mettre le brome en liberté, de les rendre acides et d'y ajouter du péroxyde de manganèse; la liqueur le laisse dégager quand elle est amenée à l'ébullition. Cette facile production est due à une double cause, à la faible énergie acide de l'acide bromhydrique et à sa stabilité bien moindre que

celle de l'acide chlorhydrique. Ce dernier, en solution aqueuse, ne contenant que 5 pour 100 d'acide, n'agit plus sur l'oxyde de manganèse, mais, si on ajoute un bromure à ce mélange inactif, du brome se dégage en quantité presque proportionnelle à l'acide chlorhydrique ajouté, quand le manganèse est en excès.

Dans une publication industrielle, faite en 1862 (1), le rapporteur décrivait ainsi la manière de fabriquer en grand ce brome avec les dernières eaux mères des salines : « Pour extraire le brome, on chauffe ces eaux dans une chaudière de tôle jusqu'à 125°, température de leur ébullition, et on les écoule dans un de ces vases en pierre siliceuse d'un à deux mètres cubes de capacité, employés dans le midi de la France, pour extraire le chlore dans la fabrication du chlorure de chaux. Ce vase est muni d'un couvercle de même pierre, percé de deux trous, par lesquels on fait passer un tube plongeur en verre ou en porcelaine, et un tube en verre recourbé comme le col d'une cornue traversant un réfrigérant de Liebig, en verre aussi, et maintenu plein d'eau froide. On verse, par le tube droit, de l'acide sulfurique des chambres et du péroxyde de manganèse, tendre et facilement attaquable par les acides, manganèse qu'on a déjà fait bouillir avec de l'eau pour en chasser les gaz qu'il condense et rendre moins vive l'effervescence déterminée par son action; elle risquerait de faire déborder une solution fort visqueuse d'ailleurs. En même temps, on fait arriver dans la liqueur, pour prévenir sa réfrigération, un jet de vapeur à haute tension. Le brome, qui se dégage, se condense et coule en filet dans le tube, et, quand une nouvelle addition d'acide et d'oxyde de manganèse ne produit plus de vapeur rouge, on écoule le liquide par un robinet en grès placé au bas du vase siliceux, et on recommence l'opération. »

Il n'y a rien à changer aujourd'hui à ces dispositions dont la convenance a été vérifiée depuis par des essais en grand.

(1) *Dictionnaire de chimie industrielle*, par M. Barreswil et Aimé Girard, article *Sel*.

Seulement l'expérience ayant appris que l'eau mère des salines, même filtrée, donne lieu, quand on l'acidule, à une effervescence d'acide carbonique, par une cause encore mal connue, il a paru préférable de placer entre la chaudière de tôle où se chauffe l'eau et le vase siliceux dans lequel elle s'écoule, un réservoir intermédiaire, soit en plomb, soit en maçonnerie doublée en lave ou en pierre de grès. On peut alors ajouter l'acide à l'eau mère avant de l'écouler dans le vase en pierre siliceuse, et permettre à l'effervescence qui se serait produite dans l'appareil, de s'opérer en plein air et sur une grande surface. L'expérience a fait connaître aussi qu'il convenait de condenser sous forme de bromure, dans une colonne pleine de débris de zinc ou de fer, le brome qui ne se condensait pas dans ce récipient de Liebig. Des circonstances particulières ont empêché de mettre en œuvre en grand cette méthode, mais les appareils sont disposés depuis longtemps.

Les eaux mères, qui peuvent servir à la production du brome, en contiennent, selon leur plus ou moins grande concentration, de 5 à 6 kilogrammes par mètre cube. Si on les faisait concentrer pour en extraire du chlorure de magnésium, les nouvelles eaux mères surnageant, les cristaux de ce chlorure seraient d'une richesse en brome bien plus grande, mais une partie resterait dans le chlorure lui-même.

Cette richesse en brome des eaux mères des salines est précisément celle que possèdent les eaux mères de la cristallisation du chlorure de magnésium que l'on obtient à Stassfurt. L'usine de Schoënebeck, qui fournit depuis longtemps de brome toute l'Allemagne, faisait pressentir que le sel de Stassfurt contenait des bromures qui sont exploités en effet depuis deux ou trois ans. C'est dans l'usine de M. Franck qu'a été exécutée d'abord une extraction que MM. Vorster et Gruneber ont introduite plus tard dans leur fabrique. On emploie dans l'une et l'autre la méthode et les appareils décrits plus haut ; seulement, au réfrigérant de Liebig, en verre, qui permet de suivre la marche de l'opération, on a substitué des

serpentins en grès moins fragiles. Le brome condensé est purifié par une nouvelle distillation dans des cornues de verre chauffées au bain de vapeur. Il ne contient pas d'iode, ce qui montre que dans les eaux dont l'évaporation a produit les dépôts de Stassfurt, l'iode n'était pas plus abondant que dans nos mers actuelles, car les eaux mères de nos salines ne pourraient pas non plus servir à l'extraction de l'iode. Quant au brome condensé sous la forme de bromure de zinc ou mieux de bromure de fer, on le transforme en bromure de potassium en précipitant sa solution par du carbonate de potasse.

La production annuelle de brome dans les quelques usines de Stassfurt qui essayent d'utiliser tous leurs produits, a atteint le chiffre de 10,000 kilogrammes par an. Il a été vendu sous la forme de brome libre ou à l'état de bromure de potassium, dont M. Frank, à lui seul, a vendu quatre tonnes l'an dernier. Ces proportions, quoique déjà considérables, ne sont qu'une fraction bien minime de ce que pourrait fournir l'industrie de Stassfurt, car les usines les plus importantes se sont jusqu'ici préoccupées seulement des grands produits et n'ont pas encore commencé à exploiter les détails. Les dernières eaux mères des salines, si elles étaient employées au même usage, pourraient aussi produire des quantités considérables de brome, et dans de meilleures conditions, car elles n'auraient pas besoin de cette évaporation préalable à 40° que l'on fait en Prusse, et de la cristallisation du chlorure de magnésium, opération qui, si ce chlorure restait sans emploi, augmenterait le prix de revient du brome en grévant sa fabrication de frais inutiles.

Le maniement et le transport du brome sont dangereux; aussi M. Franck nous semble-t-il être entré dans une voie excellente en vendant aux industriels les composés bromés qui leur sont utiles et notamment le bromure d'éthyle. En distillant dans ces gros vases en poteries de grès, employés pour la production du chlore, et chauffés au bain de sable, un

mélange de bromure de potassium, d'alcool et d'acide sulfurique, procédé analogue à celui qui, dans l'origine, servit à produire l'éther chlorhydrique, on obtient du bromure d'éthyle distillé que l'on condense dans des serpentins en grès. Le bromure d'amyle peut s'obtenir industriellement de la même manière, mais plus difficilement à cause de sa moindre volatilité.

Les fabricants de matières colorantes qui emploient l'iode peuvent régénérer avec une faible perte ce corps simple qui ne disparaît pas dans leurs opérations. Si le prix du brome devenait beaucoup plus faible que le prix de vente actuel, ce qui ne peut manquer de se produire plus tard, les fabricants de matières colorantes pourraient peut-être le rejeter, sans procéder à une régénération beaucoup moins commode que celle de l'iode. Ceux qui, dans ce moment, emploient le brome, au lieu de l'extraire eux-mêmes et de le transformer en ces composés qu'ils utilisent, préfèrent vendre leurs résidus au producteur de bromure d'éthyle, beaucoup mieux outillé qu'eux-mêmes pour en tirer parti. Il y a tout lieu d'espérer que, dans un avenir prochain, la production du brome étendue et généralisée, permettra à ce corps ramené à sa valeur réelle, de s'introduire dans l'industrie d'une manière plus générale, et d'y jouer le rôle auquel semblent le destiner sa grande énergie chimique et sa forme liquide qui permet de le manier plus aisément que le chlore.

Extraction de l'iode. — Le traité de commerce et la découverte des sels de potasse de Stassfurt ont profondément modifié les conditions d'exploitation des fabriques qui exploitent la soude varech. Elles tiraient une partie notable de leurs avantages de la vente des sels de potasse. Ceux que produisaient, d'un côté, la fabrication de ces sels, et, de l'autre, celle de l'iode, étaient en quelque sorte complémentaires. Tant que le chlorure de potassium s'est maintenu à un taux élevé, la concurrence entre les fabricants a fait baisser les prix de l'iode. Maintenant

que le prix de ce chlorure a été subitement réduit aux deux cinquièmes de ce qu'il était autrefois, celui de l'iode, par une conséquence toute naturelle, s'est considérablement élevé.

Ces conditions nouvelles ont aussi déterminé de nouveaux efforts. Depuis l'Exposition dernière, il s'est manifesté des améliorations dans l'exploitation ancienne, qui ont été réalisées en France surtout par MM. Cournerie; un nouveau procédé pour l'exploitation des varechs a été aussi introduit par M. Moride dans son usine de Nantes.

Rien ne montre mieux la faculté d'élection dont jouissent les végétaux pour les substances minérales qui leur sont utiles que la manière dont se développent les fucus dans l'eau de la mer. Vivant au sein d'un liquide qui contient énormément de chlore et de sodium, peu de potasse et de brome, et des traces seulement d'iode, ces végétaux donnent des cendres qui renferment tous ces éléments, mais le brome et surtout l'iode y sont, par rapport au chlore, dans une proportion infiniment plus grande que dans l'eau de la mer. Quant à la soude, elle y est, si on compare sa proportion à celle de la potasse, dans des rapports si différents de ceux qui existent entre ces deux alcalis dans l'eau de la mer, que les cendres scorifiées de ces fucus, au lieu de s'appeler *soudes*, devraient plutôt s'appeler *potasses varech*.

Modifications apportées aux appareils anciens, par MM. Cournerie. — Sans revenir ici sur le mode d'exploitation de ces produits décrit partout, il suffira de rappeler que la liqueur résultant de la lixiviation de ces soudes est évaporée pour fournir successivement du sulfate de potasse, du sel marin déposé pendant l'évaporation, du chlorure de potassium qui cristallise par le refroidissement, et enfin des eaux mères d'où on extrait ensuite l'iode et le brome par les procédés connus.

Jusqu'ici, dans les usines françaises, cette évaporation s'était opérée à feu nu, dans des chaudières ayant chacune un foyer distinct. Or, tous les industriels qui ont eu à évaporer

des eaux donnant lieu à des dépôts salins dans les chaudières, se rappelant les ennuis qu'ils ont éprouvés, comprendront combien MM. Cournerie ont simplifié cette opération e faisant usage de la vapeur.

Dans l'usine de MM. Cournerie, remaniée depuis quelque années, tout marche à la vapeur. Deux générateurs de la forc de trente chevaux amènent cette vapeur, à haute tension, dan des chaudières en tôle à double fond, où la solution saline, e produisant des dépôts successifs non adhérents qu'il est facil d'enlever, passe en quelques heures de 28° à 35°. Elle e alors éliminée comme eau mère iodée, remplacée par de no velles solutions, et l'opération marche sans intermittence av une grande rapidité. La vapeur des chaudières, condens dans un appareil particulier muni d'une soupape avec flotte et contrepoids, permet à l'eau recueillie d'être continuelleme renvoyée dans un réservoir placé au-dessus du générate Elle s'écoule de là d'une manière continue et alimente l générateurs avec de l'eau à 100°, tout en y maintenant pression convenable pour un bon travail. La simplification d opérations, l'augmentation du rendement en iode, la diminutio de la main-d'œuvre, et, enfin, une notable économie de con bustible ont été les conséquences de ces améliorations. Ell seront adoptées sans doute par tous les industriels qui ont évaporer des eaux saturées de sels donnant des incrustation Le dépôt formé dans ces vases chauffés à la vapeur n'est, e effet, pas adhérent, et la surface métallique du double fon toujours accessible par l'eau sur quelques points, produit un ébullition continue très-rapide, condition d'une évaporatio moins coûteuse.

Comme la richesse de la soude brute varie avec la natur des goëmons et avec les localités où ils ont été récoltés, il e bon, pour rendre les comparaisons des procédés possibles, d consigner ici les nombres indiqués au Jury par MM. Cournerie La soude qu'ils exploitent renferme, d'après les essais de la boratoire, 42,13 pour 100 de matières salines, et, comme il

en retirent 40, on peut calculer qu'ils ne perdent que 5 pour 100 des sels que la soude brute aurait dû leur fournir. Ces sels renferment en moyenne, sur 100 parties, 36 de sel marin, 14 de sulfate de potasse et 49 de chlorure de potassium. Quant à l'iode, l'analyse de la soude brute indique qu'elle contient 5 kilogrammes d'iode par tonne, quantité sur laquelle ils retirent 4k07. Cet iode est pur ; ils le subliment dans un appareil qui leur est propre, et qu'ils maintiennent chauffé à 107° par un bain-marie salin. La perte en iode est donc encore de 1/5 environ ; mais c'est cependant un progrès notable, car, il y a dix ans, on n'en retirait que 2k7 par tonne de soude. Chaque tonne de cette soude-varech produit enfin 400 grammes de brome.

Procédé de M. Moride. — Ce n'est pas seulement pendant la séparation des sels de la soude-varech que se perd l'iode ; il suffit d'avoir constaté que l'iodure de potassium fondu devient alcalin pour comprendre qu'il doit se dégager en pure perte une certaine quantité d'iode dans la combustion des varechs ; l'expérience directe justifie cette induction. M. Moride obvie en partie à cette cause de déperdition par le procédé qu'il emploie depuis quelques années dans une usine où il exploite les produits de l'île de Noirmoutiers et qu'il a fondée à Nantes, lorsque déjà les usines de Stassfurt fournissaient leurs sels de potasse à si bas prix.

Les varechs recueillis dans la journée sont suspendus à un support en fil de fer qui ressemble à une cage de crinoline. Une certaine quantité de ces végétaux, conservés à l'état sec, est allumée d'abord sur une grille métallique placée dans l'intérieur de cette espèce de cône, et y produit un feu qu'on alimente avec les varechs frais. La chaleur dégagée est utilisée pour dessécher et charbonner les varechs qui entourent la surface latérale. Cette carbonisation a lieu sans perte sensible d'iode et de brome, et sans changement de sulfates en ces sulfures, dont la présence apporte quelques inconvénients dans le traitement ultérieur des produits. Ce charbon, fabriqué chaque jour

sur la plage, l'hiver comme l'été, est utilisé le lendemain dans l'usine qui, par cet achat quotidien, donne un travail régulier à la population, et peut se passer de ces approvisionnements en soude brute qu'on est obligé de faire pour toute l'année à une époque donnée. Ainsi alimentée, elle peut marcher avec de très-faibles fonds de roulement. L'île de Noirmoutiers fournit par semaine plus de 1,000 hectolitres de ces charbons.

Ces charbons sont lessivés dans des appareils d'une manière méthodique, et le résidu, aggloméré avec de la tourbe grasse, sert à produire des briquettes consommées comme combustible; il est aussi employé à la confection des engrais ; il contient un peu d'azote, un peu de phosphate et beaucoup de débris de coquillages. La solution est évaporée à la vapeur, amélioration que M. Moride assure avoir introduite le premier. Elle est amenée à l'état d'eaux mères, d'où on précipite l'iode par l'acide sulfurique fortement nitreux. On agite alors dans des appareils fermés cette solution iodée avec ces carbures de la houille bouillant au-dessus de 120° et qu'on appelle encore benzine dans le commerce, quoiqu'ils ne contiennent presque plus de ce corps. L'appareil est disposé de manière que la benzine, après son agitation avec la liqueur à laquelle elle enlève l'iode, soit agitée à son tour avec de la soude caustique qui le dissout. La benzine, qui n'est plus iodée, revient alors dans le vase où l'iode est en liberté, pour servir à une nouvelle dissolution de ce corps. Par cette méthode, qui reproduit, avec la substitution de la benzine à l'éther, le premier procédé par lequel on a extrait le brome, on sépare complétement l'iode de la dissolution, et les eaux d'où on l'a extrait peuvent être concentrées sans perte de ce produit, car les sels qu'on recueille pendant cette concentration nouvelle ne peuvent entraîner que des bromures. On amène ces eaux à contenir jusqu'à 10 pour 100 de brome, qu'on extrait comme le chlore, en traitant ces eaux par l'acide sulfurique et le péroxyde de manganèse.

La condensation de ce brome est toujours incomplète; il peut se produire, d'ailleurs, une certaine quantité de chlorure

de brome. Pour ne pas perdre celui qui est entraîné en vapeurs, on fait rendre celles-ci dans une solution de soude caustique où elles se transforment en chlorure, en bromure et et en hypobromite. On peut utiliser l'action oxydante de ce dernier corps en faisant servir la solution qui le contient à la précipitation de l'iode que la soude a enlevé à la benzine. En mêlant cette soude iodée à la soude contenant de l'hypobromite, on précipite l'iode à l'état pâteux. Lavé et séché dans des vases poreux spéciaux, cet iode, pour lequel on a économisé les frais de sublimation, est néanmoins très-pur. Il est livré au commerce sous le nom d'iode brut métallisé.

Quant à la liqueur alcaline bromée, on peut, lorsque le roulement des opérations en a accumulé un excès, en extraire le brome sans distillation. Il suffit de la traiter par l'acide sulfurique; cet acide, provoquant une double réaction entre l'hypobromite et le bromure, met en liberté le brome qui se réunit au fond du vase et sous l'acide sulfurique en excès.

Iode des nitrières du Pérou. — Les végétaux marins ne sont plus aujourd'hui la source exclusive de l'iode. On a, depuis peu de temps, commencé à exploiter celui que renferme le nitrate de soude du Pérou. Nous savons déjà, depuis une vingtaine d'années, que ce produit naturel contient de l'iode, et déjà, à l'Exposition de 1855, M. Ernest Barruel d'un côté et M. Jacquelain de l'autre, avaient constaté le fait inattendu que la plus grande partie de ce corps simple y est à l'état d'iodate, et établi les principes qui doivent procéder à son extraction.

Pendant longtemps, on a importé en Europe du nitrate brut contenant 8 à 10 pour 100 de sel marin. L'iode, disséminé ainsi dans un grand nombre d'usines, n'aurait pu être extrait que par les fabricants soigneux qui raffinaient leur nitrate. Aujourd'hui, ce raffinage s'opère sur le lieu même d'extraction; on n'importe en Europe que du nitrate contenant moins de 1 pour 100 de sel marin, et on concentre l'iode dans des eaux mères, d'où on le précipite par les agents désoxydants.

C'est au protosulfate de fer qu'on a eu recours d'abord. Mais, les eaux mères traitées par cet agent revenant dans le roulement des opérations avec une teinte violette qui colorait les nouveaux cristaux de nitrate, on a introduit l'emploi plus rationnel de l'acide sulfureux et du bisulfite de soude. M. le docteur Thiercelin, bien connu par ses travaux sur la pêche de la baleine et qui a installé cette fabrication dans l'usine de la société nitrière de Tarapaca, avait d'abord employé le soufre des Cordilières pour la production de ces agents désoxydants; mais l'état du pays rend encore plus économique le soufre importé de Sicile. En versant dans les eaux mères de l'acide sulfureux et du bisulfite de soude, on obtient, sous la forme de poudre noire, la presque totalité de l'iode, à la condition de n'employer ces agents que dans les proportions strictement nécessaires. Un excès de ces corps ferait passer l'iode à l'état d'iodure, et il serait perdu dans les eaux mères sous une autre forme, tout aussi bien que si on n'avait pas employé une proportion suffisante des agents désoxydants. A la place de l'iodate détruit, il s'est formé du sulfate qui semblerait, en s'accumulant, devoir peu à peu communiquer au nitrate de soude un grand degré d'impureté, mais comme le minerai nitré que ces eaux mères doivent dissoudre de nouveau renferme des sels solubles de chaux, le sulfate se transforme en sulfate de chaux insoluble, qui permet à la fabrication de se continuer sans qu'on ait à rejeter ces eaux mères devenues trop sulfatées.

La Société minière de Tarapaca, qui ne produit cependant qu'un quart environ du nitrate qu'on importe de ce pays, en produit à elle seule 200 tonnes par jour; elles sont accompagnées d'une quantité égale d'eaux mères tenant un demi-millième d'iode, et qui doivent être aussi l'objet d'un traitement quotidien. Ce traitement, qui exigerait des dosages rigoureux, exécuté d'une manière rapide, dans un désert, à vue d'œil et par des ouvriers non exercés, doit donner lieu à de grandes pertes; aussi n'extrait-on pas plus de 40 pour 100 de l'iode que les eaux mères renferment. Mais ce mode d'extraction

s'introduira peu à peu dans les diverses usines, ne peut nquer de se perfectionner aussi, et comme il faudra bien ; années pour épuiser ces gisements de nitrate, cette in- strie supplémentaire, annéxée au raffinage du salpêtre, rnira sur les marchés de l'Europe des quantités notables ode. L'exploitation naissante n'en produit encore, par jour, e 40 kilogrammes environ.

CHAPITRE VI.

ALUMINE ET SES COMPOSÉS.

lumine. — Le rapport de 1862 avait appelé l'attention des strieis sur des produits renfermant de l'alumine pure et la teinture devait tirer un bon parti. On y signalait les riétés utiles de l'aluminate de soude, préparé au moyen du onate de soude agissant sur la terre alumineuse de Baux, et able par sa nature alcaline de contenir du fer, qui influe e manière si fâcheuse sur la pureté des nuances. L'em- industriel de ce composé ne s'est cependant pas répandu. umine pure qu'on peut obtenir en décomposant cet alumi- par l'acide carbonique n'a pas non plus, comme on sem- en droit de l'espérer, servi à la préparation directe d'un te d'alumine employé dans l'impression. Soluble dans le acétique au moment de sa précipitation, cette alumine uve avec le temps une modification isomérique analogue lle que produit la chaleur et devient, comme l'alumine ment chauffée, insoluble dans les acides.

lfate d'alumine provenant de l'alumine pure. — L'alu- pure, préparée dans l'usine de M. Merle, à Salindres, peut adant se combiner avec l'acide sulfurique et produire un te d'alumine sans excès d'acide et sans fer, produit pré- que ne peuvent manquer d'apprécier à sa juste valeur de la teinture et la fabrication du papier. Cette alumine

est obtenue par un courant d'acide carbonique, qui, en agissant sur une solution d'aluminate de soude concentrée, l'en précipite, comme l'a observé M. Brivet, sous la forme d'une poudre grenue susceptible d'être privée presque entièrement de soude par un lavage suffisant. Sans ce tour de main heureux, elle serait précipitée à cet état pâteux qui rend son lavage impossible, et fort incomplète dès lors la régénération du carbonate de soude susceptible d'être utilisé de nouveau. Pour transformer cette alumine en sulfate, on la place dans un vase de bois doublé de plomb, élevé sur une petite estrade et mobile sur son fond arrondi, de telle sorte qu'on puisse, à un moment donné, le renverser rapidement. On ajoute de l'acide sulfurique chaud, étendu d'une quantité d'eau telle, que, jointe à celle qu'apporte l'alumine, elle représente la quantité qui doit en rester dans le produit. On agite rapidement la masse fluide, dans laquelle ne paraît pas d'abord s'établir la moindre réaction; mais au bout de quelques minutes elle se manifeste, et avec une violence qui ferait déborder la matière si on ne la brassait pas vivement. Quand ce dégagement de vapeur d'eau s'est un peu calmé et que, la réaction étant complète, la masse tend à s'affaisser, on écoule tout d'un coup, par un mouvement brusque de bascule imprimé au vase, la totalité du sulfate encore fluide sur une grande lame de plomb, munie de rebords peu élevés et étendue sur le sol de l'atelier; il ne tarde pas à y prendre la forme solide. Pendant que la première couche de sulfate se solidifie, on fait une seconde opération et on écoule le produit sur la couche déjà solidifiée, et ainsi de suite. Quand l'épaisseur de cette couche est suffisante, on la brise en fragments; ils montrent dans leur cassure des couches distinctes indiquant le nombre des opérations qu'on a faites pour leur donner l'épaisseur qu'ils présentent, caractère qui leur est propre et qui suffit pour distinguer le produit obtenu par ce mode de fabrication.

Ce sulfate d'alumine, formé d'un équivalent de ce corps et de 18 équivalents d'eau, offre aux industriels de l'alumine

absolument pure et à plus bas prix que l'alun. Il ne faut d'ailleurs pas perdre de vue que, dans la teinture du moins, ce sulfate à dose d'alumine égale, fonctionne avec bien plus d'avantages que l'alun lui-même. Les industriels qui, par des essais comparatifs, se sont rendu un compte exact des qualités qu'il présente, commencent à l'apprécier, et son emploi, qui va croissant, permet d'affirmer que ce sulfate a décidément pris place dans l'industrie. Mais il ne conquiert pas celle qui lui est due, et qu'il ne peut manquer d'obtenir tôt ou tard, aussi vite qu'il serait raisonnable de le désirer; ce ne sera pas sans efforts que ce produit nouveau, quelque préférable qu'il puisse être d'ailleurs à l'alun, pourra se substituer à ce sel dont l'emploi remonte si haut dans l'histoire de l'industrie.

Alun. Les méthodes connues pour la fabrication de l'alun et celles qui étaient décrites dans le Rapport de 1862, ne paraissent pas avoir reçu de changements qui méritent d'être signalés. La production croissante du sulfate d'ammoniaque et l'abaissement de prix qui en a été la conséquence ont peu à peu fait introduire exclusivement ce sulfate comme l'unique *brevetant* du sulfate d'alumine, et l'on ne trouve plus guère aujourd'hui d'alun de potasse dans le commerce. Il n'est pas impossible que l'abaissement du prix des sels de cette base, résultat de l'exploitation de Stassfurt, permette de revenir à la fabrication de ce dernier alun qui semble, pour quelques usages délicats de la teinture, devoir être préféré à l'alun d'ammoniaque, rendu toujours un peu plus acide par l'ébullition.

Cet alun de potasse est le seul qu'on pourrait employer pour la fabrication de ces plâtres alunés dont l'architecture a tiré parti pendant longtemps dans la décoration de nos appartements. Ce plâtre aluné ne mérite pas le discrédit dans lequel l'a jeté l'emploi peu judicieux qu'on en a fait dans certains cas, et qui a fait prononcer sur lui une condamnation dont on appellera tôt ou tard.

Sulfate d'alumine et alun obtenus avec le soufre de la blende. — La province de Liége est, depuis le dix-septième siècle, le siége d'une production abondante d'alun. Un schiste alumineux et potassique qu'on y grillait donnait des lessives d'où on retirait, par la cristallisation, environ 2 pour 100 de son poids d'alun. Le résidu riche encore en alumine était rejeté comme une matière inerte et ces débris amoncelés forment ces nombreuses collines rouges que l'on voit encore de nos jours dans la vallée entre Huy et Liége.

M. de Laminne a eu l'heureuse idée, dans ces dernières années, d'utiliser ces matières alumineuses et d'en retirer des quantités importantes de sulfate d'alumine en leur rendant par un moyen économique l'acide qui leur manque. Pour cela, il creuse au sein de ces terres des canaux à claire-voie, et conduit, dans ces sortes de cheminées traînantes, les produits gazeux des fours qu'il a inventés pour griller le sulfure de zinc. L'acide sulfureux, mis en contact avec ces schistes humides, se change en acide sulfurique, qui les transforme à son tour en sulfate d'alumine. Ces schistes ainsi sulfatés donnent alors, par une nouvelle lixiviation, une liqueur contenant 25 à 30 pour 100 de sulfate d'alumine, qui est convertie en grande partie en alun par l'addition du sulfate d'ammoniaque.

La quantité de 1,300 tonnes de ce produit, obtenue en 1866, et de 1,500 à laquelle s'élèvera la production de cette année prouve l'importance de cette fabrication nouvelle qui ne peut que s'accroître, car elle atteint le double but de condenser un produit nuisible et de le transformer en un produit utile. La société de la Vieille-Montagne, pour prévenir l'influence fâcheuse, sur la végétation, des vapeurs que dégagent les fours à griller la blende de son usine de Flonk, a adopté ce mode de condensation et exécuté de grands travaux d'appropriation dans la montagne de schistes anciens qui domine son établissement. La transformation en sulfate d'alumine y est déjà fort avancée, et l'exploitation, par M. de Laminne, de ces terres sulfatées lui permettra d'étendre considérablement

sa fabrication d'alun. Cette méthode malheureusement ne peut être généralisée.

CHAPITRE VII.

COMPOSÉS FLUORÉS.

Extraction industrielle de l'acide fluosilicique. — Les composés du fluor n'avaient jusqu'ici servi industriellement qu'à la gravure sur verre. M. Tissié du Motay, dans ces derniers temps, vient d'en faire l'objet d'une application beaucoup plus étendue.

Dans l'exécution de leurs recherches physico-chimiques, Gay-Lussac et Thénard, voulant connaître la véritable composition du spath fluor, et savoir si c'était un sel ressemblant par sa constitution au chlorure de calcium ou au sulfate de chaux, eurent l'idée de le traiter par un acide anhydre, l'acide borique fondu. Il ne s'en dégagea pas d'acide, mais il se produisit du fluorure de bore, dont ils firent ainsi la découverte. L'analogie qui existe entre le bore et le silicium avait fait penser à plus d'un chimiste qu'en substituant l'acide silicique à l'acide borique on obtiendrait du fluorure de silicium, mais les essais dirigés dans ce sens étaient restés sans succès.

M. H. Sainte-Claire Deville avait, il y a quelques années, atteint ce but, dans des recherches de laboratoire, en faisant intervenir la vapeur d'eau sur un mélange chauffé au rouge de sable et de spath fluor siliceux ; au lieu de fluorure de silicium il se produisait de l'acide fluosilicique. Les essais exécutés en grand n'avaient pas cependant répondu aux espérances qu'avait fait naître l'expérience en petit.

M. Tessié du Motay a réussi, dans ces derniers temps, à produire cette décomposition en faisant intervenir le charbon. Ses expériences, confirmées par celles de M. Bothe, chimiste allemand, lui ont montré qu'en chauffant dans une cornue du

fluorure de calcium, de la silice et du charbon, il se produit une quantité d'oxyde de carbone équivalente au tiers de l'oxygène de la silice. Ce charbon n'a donc pas un rôle mécanique, comme on l'avait d'abord supposé, mais il contribue d'une certaine manière à la décomposition de la silice par son affinité pour l'oxygène.

Pour exécuter l'opération, M. Tessié du Motay fait un mélange de spath fluor, de silice et d'alumine en proportions telles qu'il puisse en résulter du fluorure de silicium et des laitiers analogues à ceux des hauts fourneaux, et il mêle cette poudre minérale avec la quantité convenable de charbon. Ce mélange, humecté d'eau, est moulé en briquettes de la dimension des briques ordinaires, et séché à l'étuve. Les briquettes sont projetées avec une certaine quantité de coke dans un véritable haut fourneau de 10 à 12 mètres de hauteur, rempli déjà de coke incandescent; la pratique est la même que celle du haut fourneau où l'on fabrique le fer. La charge, en descendant, donne lieu à une décomposition réciproque de la silice et du fluorure de calcium; il se dégage d'abondantes vapeurs de fluorure de silicium, et on obtient un laitier composé principalement de silicate de chaux, mais qui retient encore 15 à 20 pour 100 du fluor employé. Un appareil placé au-dessus du gueulard, pour recueillir les gaz, au lieu de les conduire, pour les brûler, sous un générateur, comme cela a lieu avec le haut fourneau ordinaire, les amène dans de grandes cuves à condensation, de forme rectangulaire et construites en bois, où se trouvent des lames de verre inclinées, disposées comme des persiennes, et qui sont constamment arrosées d'eau. Le gaz qui passe par l'intervalle linéaire qui les sépare se décompose au contact de cette eau; de la silice se dépose au fond du vase, et de l'acide fluosilicique se dissout. Les cuves à condensation sont au nombre de cinq; le liquide qui a été obtenu dans la dernière est amené sur les glaces de l'avant-dernière et ainsi de suite, de telle sorte que, par cette circulation méthodique, on obtienne un acide le plus concentré possible. On se propose

d'introduire prochainement dans l'appareil un agitateur mû avec une grande vitesse, et qui, divisant l'eau en gouttelettes, facilitera cette condensation. Il n'est guère possible de dépasser la densité de 10° Baumé; mais pour les usages auxquels peut être employé cet acide, on se contente de l'obtenir à 5°. Cent litres à cet état de dilution équivalent à 9 kilogrammes d'acide sulfurique des chambres, et comme leur prix de revient dépasse 2 francs, tandis que celui de l'acide sulfurique équivalent est seulement d'environ 50 centimes, on voit que l'acide fluosilicique, coûtant quatre fois plus cher que l'acide sulfurique, ne sera jamais employé avec avantage comme acide proprement dit, et ne pourra recevoir que des emplois spéciaux. Son aptitude à précipiter la potasse pourra le faire intervenir dans la préparation des acides dont le sel de cette base est le plus facile à obtenir, tels que l'acide tartrique par exemple, par une imitation industrielle du procédé que l'on emploie dans les laboratoires pour préparer l'acide chlorique.

Fluosilicates alcalins. — Ce n'est pas seulement par les acides qu'il met en liberté que l'acide fluosilicique peut être utilement employé, il ne se montre pas moins propre à l'isolement des alcalis, soude et potasse, qu'il précipite de tous leurs sels. La production du fluosilicate de potasse constitue l'application la plus importante, que fait déjà M. Tessié du Motay, de l'acide qu'il a appris à produire industriellement. C'est avec le chlorure de potassium, le sel de potasse le plus économique, depuis la découverte des sels de Stassfurt, qu'on obtient ce fluosilicate alcalin. On ajoute à une solution saturée de ce chlorure de potassium, contenue dans de grands bacs en bois, la quantité correspondante d'acide fluosilicique (100 litres d'acide à 5° pour 7 kilogrammes de chlorure de potassium). On laisse reposer la liqueur opalescente qui se produit, et après avoir écoulé le liquide qui surnage le précipité gélatineux, liquide qui contient de l'acide chlorydrique libre en quantité équivalente à celle de l'acide fluosilicique employé,

on recueille sur un feutre le précipité, qu'on égoutte ensuite et qu'on sèche sur une sole en briques chauffées par-dessous. Ce produit, dont le prix de vente (120 francs les 100 kilogrammes) est bien inférieur à celui du borax, a pu, d'après une indication de Pelouze, lui être substitué dans la fabrication du cristal. En se rappelant que le fluosilicate de magnésie est soluble, on conçoit que ce procédé permettrait de séparer sous cette forme la potasse des produits potassiques et magnésiens que fournit l'eau de la mer. La soude est aussi précipitée sous la forme d'un fluosilicate qui constitue encore un fondant, mais moins employé, jusqu'à présent, que le composé correspondant de potasse; on s'en sert pour la couverte de certaines poteries, telles que les porcelaines tendres, poteries anglaises, etc.

L'un et l'autre de ces deux fluosilicates alcalins peut être transformé en alcali caustique, comme l'a constaté M. H. Sainte-Claire Deville, dans les recherches que nous avons rappelées. Si l'on chauffe en effet ces fluosilicates dans des cornues à gaz d'éclairage, on obtient du fluorure de silicium qu'on peut condenser comme celui qui se dégage du haut fourneau, et il reste du fluorure alcalin pour résidu. Or, les fluorures alcalins solubles peuvent, à cause de l'insolubilité du fluorure de calcium, être décomposés soit par la chaux vive, soit, comme l'a montré M. Kesler, par le carbonate de chaux lui-même, avec production de fluorure de calcium. Ce corps, ainsi régénéré, pourrait rentrer dans le roulement des opérations et devenir de nouveau du fluorure de silicium. M. Tessié du Motay a déjà commencé à pratiquer industriellement ces opérations, et il peut fournir à la fabrication des savons mous de la potasse caustique, et aux cristalleries, du carbonate de potasse d'une grande pureté. Si ce genre d'opérations pouvait permettre d'extraire d'une manière fructueuse, en agissant sur le sel marin, soit de la soude, soit du carbonate de soude, un problème industriel d'une importance extrême, et dont l'étude a été l'objet de tant d'efforts, se trouverait ainsi résolu.

ryolithe artificielle. — Il existe un fluorure d'aluminium et odium, la cryolithe, employée dans quelques opérations strielles et dont l'extraction de l'aluminium, par exemple, araît guère pouvoir se passer. Le Groënland nous a jusci fourni ce fondant, mais sa pureté, qui influe sur celle de minium lui-même, paraît s'altérer depuis quelque temps. t possible que ce minerai, devenu de plus en plus impur, e de pouvoir être employé, du moins dans la fabrication de minium ; les procédés de M. Tessié du Motay offriraient, ce cas, un moyen d'en produire artificiellement, d'une té parfaite et à des prix peu élevés.

ravure sur verre. — On connaît les perfectionnements que . Tessié du Motay et Maréchal ont apporté, dans ces derres années, à la gravure sur verre. Les fluorures alcalins naires, mêlés d'acide sulfurique, creusent le verre en le ant brillant; mais, si l'on attaque ce verre avec du fluorrate de fluorure de silicium, on obtient une gravure mate. Tessié du Motay prépare l'acide fluorhydrique nécessaire r toutes ces opérations en traitant le sulfure de barium par ide fluosilicique. Le fluosilicate de baryte qui se précipite, omporte, quand on le chauffe, comme les autres fluosili- ; il produit de l'acide fluosilicique et du fluorure de um, et celui-ci, quand on le traite par l'acide sulfurique, uit à son tour de l'acide fluorhydrique étendu.

fluosilicate de chaux dégage aussi de l'acide fluosilicique a seule action de la chaleur. Il pourrait être expédié dans abriques qui auraient besoin de cet acide, comme une re première susceptible de servir à le préparer économement sur place, et à éviter les frais qu'occasionnerait le port coûteux de l'acide très-étendu.

el que soit l'avenir réservé à ces diverses fabrications à e naissantes, nous devons les signaler comme un des faits rquables constatés dans cette Exposition. Tout ce qui he à la production des alcalis et à la possibilité d'obtenir

directement l'acide fluosilicique qui peut recevoir tant d'emplois utiles en employant du charbon et des matériaux terreux presque sans valeur, ne saurait être indifférent pour l'industrie.

CHAPITRE VIII.

COMPOSÉS DU MANGANÈSE.

Manganates et leurs applications. — L'Exposition de Londres en 1862 a vu figurer pour la première fois les manganates et les hypermanganates comme produits industriels. M. Marguerite et plus tard, d'autres chimistes, avaient fait connaître leur énergique puissance oxydante; mais c'est M. Condy qui les a présentés à l'attention des médecins comme des agents précieux de désinfection. Ces composés, dont les acides se transforment en bioxyde de manganèse, en cédant de l'oxygène aux matières putrescibles, contribuent à la destruction de ces matières par un mode d'action préférable à celle qu'exerce le chlorure de chaux. Ils ne produisent pas, comme lui, du chlorure d'azote avec les matières azotées ammoniacales, et d'autre part le bioxyde de manganèse, auquel ils donnent lieu, étant insoluble, n'altère pas la pureté de l'eau qu'on destine à la boisson, comme le fait le chlorure de calcium produit aux dépens de la désoxydation de l'hypochlorite de chaux. Aussi ne saurait-on trop recommander, dans les localités ou l'on est obligé de boire des eaux marécageuses, d'ajouter à ces eaux des traces d'hypermanganate jusqu'à ce qu'elles conservent une teinte persistante légèrement rosée. Il leur suffit, pour présenter cet aspect, de contenir une quantité infiniment petite de ce sel, dont la puissance de coloration est extrême et qui renferme des éléments plutôt utiles que nuisibles à l'économie animale. Sa présence donne la garantie qu'il ne reste dans l'eau plus rien à oxyder.

M. Tessié du Motay, dans ces derniers temps, a donné à ces manganates un emploi plus étendu et il a provoqué leur production en grand dans la fabrique de M. Kestner, à Than, où il s'en fabrique environ 100 kilogrammes par jour.

Cette fabrication des manganates a lieu en faisant passer, au rouge, un courant d'air sur un mélange d'oxyde de manganèse d'un degré d'oxydation quelconque et de soude caustique. On sait, en effet, par les travaux de Chevillot et Edwards, qu'il se produit autant de manganate sous l'influence seule de l'air que par l'intervention des agents d'oxydation les plus énergiques; la fabrication en grand utilise ces faits observés dans le laboratoire.

Le manganate fait à chaud se détruit sous l'influence de la vapeur d'eau; si dès lors, dans la cornue horizontale contenant ce manganate refroidi jusqu'à environ 400 degrés, on fait passer de la vapeur d'eau à 120 degrés, seulement assez surchauffée pour qu'elle n'entraîne pas des globules d'eau, le manganate e décompose en donnant de l'oxygène où l'on ne trouve que à 3 pour 100 de gaz étranger. En élevant une seconde fois la mpérature au rouge, on peut faire passer de nouveau un urant d'air sur le résidu qui reste dans la cornue, et le nganate décomposé se régénère pour se décomposer encore r l'action de la vapeur d'eau. La production et la décom-ition du bioxide de baryum avaient déjà permis à M. Bous-gault de reproduire, dans des conditions qui semblaient voir devenir industrielles, la célèbre expérience que La-ier avait exécutée avec le mercure. Mais on prétendait que ne pouvait pas, avec les mêmes matières, continuer ération un nombre suffisant de fois pour qu'elle pût être ctueuse. Un chimiste industriel, M. Gondolo, en opérant s des tubes en fonte enduits d'un lut approprié avec de la yte mêlée avec certaines matières terreuses, a réussi ce-dant à surmonter ces difficultés, et l'opération, exécutée t vingt fois de suite avec les mêmes matières, paraît marcher si bien que la première fois. La méthode employée par Tessié du Motay a les mêmes avantages. On avait pu, au

laboratoire de l'Exposition Universelle, faire soixante-dix-sept opérations, et la dernière avait donné les mêmes produits que la première. M. Mallet a fait connaître aussi une méthode pour extraire l'oxygène de l'air, dans laquelle le protochlorure de cuivre, transformé en oxydo-chlorure, revient, quand on le chauffe, à son état primitif en rendant libre l'oxygène qu'il avait absorbé (1).

On conçoit le parti précieux que pourrait tirer l'industrie d'une fabrication économique de l'oxygène qui permettrait de produire, à un moment donné, par une courte et dernière insufflation, une température beaucoup plus haute que celle qu'on aurait jusque-là obtenu avec l'air. M. Tessié du Motay a eu l'idée d'employer cet oxygène à brûler du gaz de l'éclairage, et à produire ainsi une chaleur intense qui, appliquée à de la magnésie, produit, selon M. Carlevaris, une lumière plus vive et plus belle que celle qu'on obtient avec la chaux dans la lumière Drummond. En projectant le jet enflammé sur des cylindres de magnésie, que M. Caron a appris à préparer, au moyen d'une forte pression, M. Tessié du Motay obtient une surface aussi lumineuse que l'arc électrique et donnant une lumière notablement plus grande que celle qu'aurait produit la même dose de gaz brûlant sous forme d'une flamme très-étendue. Chacun a déjà pu en apprécier la blancheur et l'éclat, car M. le préfet de la Seine a fait exécuter, sur la place de l'Hôtel-de-Ville, des expériences qui seront bientôt reprises et étendues à la grande cour du palais des Tuileries. Elles ne peuvent tarder de faire connaître, d'une manière définitive, le prix de revient de l'oxygène que M. Tessié du Motay assure ne pas dépasser 60 centimes le mètre cube; ce prix est un des

(1) M. Mallet, en faisant passer sur le sulfo-chlorure de cuivre de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique gazeux, obtient de l'eau et du chlorure qui laisse dégager, quand on le chauffe, la moitié du chlore qu'il contient. Les dispositions nouvelles que M. Mallet a adoptées, l'emploi de cornues horizontales animées d'un mouvement rotatoire de manière à ce que le composé cuivreux soit en contact, par toute sa masse, avec les gaz, pourront peut-être rendre applicable à l'industrie le mode de production du chlore de M. Laurens, énoncé dans le Rapport de 1862.

éléments principaux de la dépense, puisqu'un volume du gaz de l'éclairage exige pour sa combustion de un et demi à deux fois son volume d'oxygène (1).

M. Tessié du Motay s'est aussi servi des manganates pour compléter rapidement la décoloration des tissus qui, traités successivement par les solutions alcalines et le chlorure de chaux, ont encore besoin de l'exposition au pré pour avoir reçu un blanchiment complet.

Le manganate de soude vert, mêlé avec une proportion convenable de sulfate de magnésie, est livré aux blanchisseurs; ceux-ci, le dissolvant dans l'eau, obtiennent ainsi une liqueur rouge d'hypermanganate, dans laquelle ils immergent leurs tissus pendant un temps variant de quatre à dix minutes. Ils les retirent, après ce temps, teints en couleur sombre par le bioxyde précipité; ils les lavent et les immergent dans une solution faible d'acide sulfureux. Cet acide, par une propriété bien connue, réduit partiellement le bioxyde de manganèse et le transforme en sulfate. Trois opérations de ce genre suffisent pour obtenir le plus grand blanc. Ce mode de blanchiment a été introduit dans quelques usines et l'expérience en grand apprendra bientôt ce qu'on doit attendre de son emploi.

CHAPITRE IX.

ACIDE CARBONIQUE.

Acide carbonique. — L'acide carbonique, quoique faible et gazeux, peut rendre quelques services à l'industrie. La combustion du charbon par l'air, la décomposition du carbonate calcaire dans un four à chaux offrent un moyen aussi simple

(1) Pour éviter cette dépense en oxygène, M. Bourbouze a conseillé dernièrement de brûler le gaz de l'éclairage par un courant d'air comprimé, et d'utiliser, pour produire une lumière vive, la chaleur produite en portant au rouge blanc une masse de fils de platine entrelacés qui répandent un vif éclat.

qu'économique de le produire, quand on ne tient pas à ce qu'il soit pur. Dans les usines où on peut utiliser la chaux, il ne revient pas à plus de 3 centimes le mètre cube, tandis qu'il en coûte 75 quand on le dégage du calcaire par l'acide chlorhydrique, en attribuant à cet acide son prix ordinaire, et en admettant, ce qui arrive assez généralement, qu'on ne tire pas parti du chlorure de calcium produit. M. Ozouf a fait connaître, pour obtenir en grand cet acide pur, un procédé nouveau très-simple et beaucoup plus économique.

Procédé Ozouf. — L'air, mêlé d'acide carbonique, qui a servi à la combustion du charbon est aspiré au moyen d'une pompe et refoulé dans un vase métallique à compartiments, où se trouve une solution de carbonate de soude ordinaire. Par ce lavage méthodique, l'acide carbonique est absorbé en entier, et les gaz inertes se dégagent dans l'air. Cette solution de bicarbonate, rendue trouble par du bicarbonate déposé, est transportée au moyen d'une pompe, quand elle est suffisamment saturée, dans un appareil distillatoire, où elle est soumise à l'ébullition. Du gaz acide carbonique pur se dégage et du carbonate ordinaire de soude se régénère. Conduit dans le vase qui sert à l'absorption de l'acide carbonique, ce liquide rentre dans le roulement si simple que nous venons d'indiquer et qui suffit à produire de l'acide carbonique pur, avec du charbon, de l'air et du carbonate de soude qui ne s'use pas. Cet acide a déjà été utilisé non-seulement pour la production de la céruse, mais aussi, et avec succès, pour la préparation des eaux gazeuses artificielles, qui sont alors complétement dépourvues de saveur bitumineuse.

Si les matières premières sont économiques, l'appareil est assez coûteux : il ne vaut pas moins de 20,000 francs. Mais, en faisant entrer en ligne de compte l'intérêt et l'amortissement par dixième de la somme qu'exige sa construction, on obtient de l'acide carbonique qui ne revient pas à 10 centimes le mètre cube, c'est-à-dire à environ 0,05 le kilogramme.

Parmi les exploitations qui avaient été signalées comme nouvelles dans le Rapport de 1862, il en est quelques-unes qui n'ont pas encore tenu ce qu'elles semblaient promettre, d'autres qui, au contraire, ont reçu un grand développement. Pour que ce Rapport résume d'une manière fidèle l'état présent de l'industrie chimique, il importe de caractériser en quelques mots ce qu'ont amené ces exploitations diverses pendant les six dernières années.

La plupart des procédés divers qui avaient été indiqués comme pouvant servir à la production des composés cyaniques au moyen du charbon et de l'azote de l'air ou de l'ammoniaque, comme aussi celui où l'azote était emprunté à l'ammoniaque et le carbone au sulfure de carbone, ne sont pas encore employés, et la fabrication du prussiate jaune réclame toujours l'emploi des matières animales. L'extraction des produits cyaniques du gaz s'est au contraire maintenue prospère ; elle s'est même accrue de la récolte du sulfocyanure de potassium, dont la photographie a commencé à faire usage (1).

Les composés du tungstène sont restés sans application, et le tungstate de soude n'a pas reçu, en France du moins, l'usage auquel semblait l'appeler son aptitude à diminuer l'inflammabilité des tissus. Le traitement du feldspath par le fluorure de calcium et la chaux n'a pas encore produit la potasse qu'on espérait en retirer. Les produits barytiques n'ont pas reçu de nouveaux emplois, et l'industrie de la baryte est restée stationnaire ou n'a pas du moins reçu une grande extension. Quant à la préparation de l'oxychlorure de plomb et du carbonate de magnésie par les procédés de Pattinson, ils conti-

(1) On continue à extraire des quantités notables de bleu de Prusse dans l'usine de M. Gauthier-Bouchard, qui, par la fabrication des vernis pour voitures, dits vernis à finir, comparables aux meilleurs vernis anglais, a rendu, ainsi que les autres fabricants qui sont entrés dans la même voie, un véritable service industriel. Nous pouvons aujourd'hui obtenir, dans notre pays, des vernis aussi beaux et aussi résistants que ceux que l'on a l'habitude de tirer d'Angleterre, et nos carrossiers peuvent avec confiance employer les bons vernis français.

nuent à être mis en pratique avec avantage dans l'usine de M. Lothian Bell, à Newcastle, mais ils ne se sont pas répandus sur le continent ni dans les autres usines de l'Angleterre. La distillation des eaux vannes par les appareils perfectionnés décrits dans le rapport précédent continue à fournir des sels ammoniacaux; mais les quantités limitées qu'on en extrait n'ont pas produit dans leur prix cette diminution qu'elle semblait devoir amener.

L'extraction de l'acide phénique et son application à beaucoup d'emplois se sont au contraire considérablement accrues, grâce aux efforts de M. Calvert, qui a fait connaître à l'état mono-hydraté et pur ce corps, qu'on n'avait obtenu jusqu'à lui que contenant plusieurs équivalents d'eau et de matières étrangères.

L'utilisation des résidus de la fabrication de la crème de tartre, récompensée en 1862, s'est répandue en Allemagne; elle contribue à économiser l'emploi de la crème de tartre, dont la consommation croît plus vite que la production (1).

La fabrication de l'acide oxalique par l'action oxydante de l'hydrate de potasse sur la sciure de bois, s'est accrue et propagée. Il y a quelques années, elle n'avait lieu qu'en Angleterre; elle est aujourd'hui établie en France et en Prusse dans des établissements situés sur le carreau des mines de houille.

L'extraction des corps gras par le sulfure de carbone, industrie à peine naissante en 1862, s'est étendue et grandement développée grâce aux efforts de son inventeur, M. Deiss. Elle s'applique surtout aujourd'hui à extraire, des résidus de la pression des olives, l'huile qui y est contenue, et tout porte

(1) M. de Lucca, qui avait montré à l'Exposition de la mannite extraite du bois et des feuilles d'olivier, nous a appris que le myrthe d'Australie, facile à cultiver sur le territoire de Naples, contenait des quantités notables de crème de tartre, et qu'on pourrait dans un cas donné compléter, par la culture de cette plante, la quantité de ce composé que la vigne ne pourrait pas fournir. Ces faits, qui ne sont aujourd'hui que des faits scientifiques, peuvent au premier jour se transformer en une industrie nouvelle. Ils attestent le soin avec lequel le savant professeur de Naples cherche à tirer parti des productions diverses de ce pays.

à croire que, s'étendant bientôt aux tourteaux des graines oléagineuses, elle utilisera les quantités considérables de corps gras qui sont perdus quand on les utilise comme engrais. La propagation rapide de ce procédé dans les divers pays et les nombreuses tentatives de contrefaçon qui ont eu lieu dans le nôtre assurent les avantages que présente cette industrie nouvelle.

En résumant le Rapport qui précède, on voit que, dans ce nouveau concours ouvert à l'industrie des peuples, notre pays, en apportant à l'œuvre commune une large part d'esprit d'invention, a montré une fois de plus ce qui fait son caractère et sa force. Si la France n'a rien à regretter pour le passé, elle a le droit d'augurer mieux encore de l'avenir. Un ministre dévoué au bien, interprète ardent de la pensée du souverain, s'est donné la mission de répandre dans la population entière les connaissances scientifiques qui sont les premiers éléments du progrès industriel. Les laboratoires multipliés, agrandis, mieux utilisés, permettront bientôt à nos ingénieurs d'appuyer sur la base solide de la pratique, les connaissances de chimie théorique acquises dans les écoles. La belle création de l'École normale de Cluny prépare à l'enseignement secondaire spécial, où la chimie est représentée comme elle le mérite, des professeurs propres à en propager l'esprit, et on peut même s'attendre à voir l'enseignement primaire en répandre peu à peu les premières notions dans les classes les moins élevées de la population. Tout porte donc à espérer que nous ne resterons pas, dans cette voie progressive, en arrière de nos voisins d'outre-Rhin, et que la France ne se laissera pas dépasser dans les applications d'une science dont les véritables bases ont été posées chez nous, il n'y a pas encore un siècle, par l'immortel Lavoisier.

SECTION II

LA MÉTHODE DES VASES CLOS ET SES APPLICATIONS

PAR M. BERTHELOT.

La méthode des vases clos ou scellés à la lampe a pour objet essentiel d'effectuer les réactions chimiques dans un milieu artificiel, complétement isolé et assujetti à des conditions spéciales. Elle a donné lieu, depuis vingt ans, aux applications les plus nombreuses et les plus intéressantes, spécialement en chimie organique, et dans les expériences de synthèse; elle commence à prendre, dans l'industrie même, une certaine importance.

Entrons d'abord dans quelques détails historiques.

Dès les temps les plus reculés de l'alchimie, on rencontre la mention des vases scellés du sceau d'Hermès : le mot même de clôture *hermétique* est resté dans la langue. Alors comme aujourd'hui, il s'agissait d'ordinaire de vases de verre fermés à la lampe, par la fusion de leur orifice. On ne saurait douter, en lisant les vieux auteurs, qu'ils n'aient employé plus d'une fois de tels vases pour produire des effets analogues à ceux que nous réalisons aujourd'hui par la méthode des vases clos. Les expériences de Spallanzani, au XVIIIe siècle, sur la génération spontanée et sur l'obstacle qu'elle éprouve par le fait de l'échauffement de l'eau; celles de M. de Sénarmont, dans ces derniers temps, sur la reproduction artificielle des minéraux, en vertu de réactions effectuées dans des bouteilles et par les

chaleurs perdues des fourneaux de certaines usines, ont montré tout l'intérêt qui s'attache à cette catégorie d'essais.

Cependant les tentatives des alchimistes étaient dirigées au hasard, parce que les principes qui président à la méthode des vases clos demeuraient ignorés au moyen âge : ces principes, en effet, sont la conséquence des lois de l'ébullition des liquides et de la tension des gaz et des vapeurs, lesquelles ne commencèrent à être connues que vers la fin du XVIIe siècle.

Papin, le premier, s'appuya sur la connaissance de ces lois pour construire la marmite qui porte son nom : l'eau s'y trouve maintenue liquide jusqu'à une température supérieure à son point d'ébullition normal, température déterminée par la pression nécessaire pour soulever une soupape chargée d'un certain poids. Dans cette marmite, Papin effectuait la coction rapide de la viande, la dissolution de la gélatine des os, etc. La marmite de Papin et d'autres appareils équivalents ont été usités jusqu'à nos jours.

Toutefois ce genre d'appareils a dû être abandonné successivement dans les laboratoires et dans l'industrie, en raison des incommodités et des dangers mêmes que son emploi présente. En effet, la marmite de Papin n'est pas un appareil à température constante, c'est seulement un appareil dans lequel la température ne peut pas dépasser une certaine limite. Quant cette limite est atteinte, le vase s'ouvre et laisse échapper brusquement une partie de son contenu : la température ne pourrait donc être maintenue constante qu'à la condition d'une déperdition continue. Non-seulement cette perte est fâcheuse quand il s'agit de liquides plus précieux que l'eau ; mais la plupart des liquides organiques étant inflammables, la projection de leurs vapeurs en dehors de la marmite expose aux risques les plus graves d'accidents et d'incendie. Avec les liqueurs acides, les accidents se compliquent encore parce que les parois métalliques de la marmite se trouvent attaquées.

C'est pourquoi l'on a dû recourir à des appareils fondés sur

des principes différents. Il a fallu d'abord séparer les vases qui renferment les corps mis en réaction de ceux qui règlent la température. D'une part, on a produit une température constante à l'aide des bains d'eau, d'huile, d'alliage métallique, de plomb fondu, etc., voire même à l'aide d'un simple bain d'air. D'autre part, les corps mis en réaction ont été renfermés dans des vases spéciaux : dans les laboratoires, on emploie des tubes de verre scellés à la lampe; dans l'industrie, des vases de fer ou de cuivre forgé. On observe, en outre, diverses précautions qui seront signalées tout à l'heure avec plus de détail.

Les dispositions générales de ces appareils ont été surtout étudiées depuis une vingtaine d'années. Pour donner une idée des applications fécondes qui en ont été tirées, il suffira de citer, dans l'ordre scientifique, les travaux de M. Berthelot sur la synthèse des corps gras neutres et d'une multitude de substances organiques; la découverte du zinc éthyle, par M. Frankland; celle des alcalis éthyliques, par M. Hofmann; les expériences de M. Daubrée et de M. H. Sainte-Claire Deville sur la reproduction artificielle des minéraux, etc. Presque tous les chimistes contemporains ont continuellement recours à la méthode des vases clos, qui était demeurée jusqu'à présent à l'état de procédé négligé et exceptionnel.

Aujourd'hui même l'industrie commence à se préoccuper de cette méthode. Elle s'approprie, en les modifiant à son usage, les procédés de la science pure. C'est ainsi que l'on a proposé de saponifier les corps gras par l'eau pure à une température voisine de 200°. Si la pression énorme qui se produit dans ces circonstances a fait renoncer à la réaction de l'eau sur les corps gras, employée dans toute sa simplicité, cependant on a réussi à faire concourir cette réaction à la saponification des corps gras neutres, en employant en même temps que l'eau une petite quantité de chaux, laquelle permet d'opérer à une température plus basse et sous une pression moindre, mais toujours avec le concours des vases clos.

MM. Poirrier et Chappat ont été plus hardis, lorsqu'ils ont

liqué la méthode des vases clos à la préparation de la mélaniline, par la réaction de l'alcool méthylique sur le chlorrate d'aniline, et conformément à un procédé scientifique ralé par M. Berthelot pour la production des alcalis organues. La méthylaniline préparée par leur procédé et la belle ière colorante violette qui en dérive figurent à l'Exposition. Les premières tentatives peuvent être regardées comme le lude des découvertes qui attendent l'industrie dans une voie velle et féconde. Dans l'intention de servir de guide à ces ais, nous croyons utile de signaler les principes scientifis qui président à l'emploi de la méthode des vases clos, et décrire quelques-uns des appareils auxquels elle a donné t dans les laboratoires.

Exposons d'abord les conditions auxquelles les appareils vent satisfaire. Elles sont au nombre de quatre :

1° Condition de température. — On doit chauffer les corps ne température déterminée.

2° Condition de temps. — On doit prolonger l'expérience dant un temps plus ou moins long.

3° Condition de volatilité. — Il faut se mettre en garde tre les inconvénients divers que peut entraîner la volatilion des substances mises en présence.

4° Condition de tension gazeuse. — Certaines vapeurs et tains gaz permanents étant produits pendant les réactions, cherche à se mettre à l'abri des accidents qu'ils pourraient asionner par leur pression; en même temps on se place ts les conditions les plus favorables pour l'étude ultérire de ces substances.

Nous allons discuter successivement ces quatre conditions nérales et nous chercherons comment elles peuvent être isfaites.

1° *Condition de température.* — C'est un fait général : la part des corps de la chimie organique n'exercent point leurs inités à la température ordinaire, si ce n'est en ce qui con-

cerne les oxydations ou les réductions; il est donc nécessaire d'opérer à une température élevée.

Il ne faut pas cependant que cette élévation de température soit trop considérable; elle ne doit presque jamais dépasser 400°, les substances organiques étant détruites pour la plupart sous l'influence d'une chaleur aussi intense. Parfois même on ne peut dépasser 100 ou 150 degrés sans décomposer certains produits, les principes de l'organisme animal et les sucres, par exemple. Mais, en général, les matières organiques, surtout celles qui sont volatiles sans décomposition, telles que les carbures, les alcools, les acides, les éthers, etc., peuvent être chauffées sans inconvénient entre 200 et 300°. Ces températures activent leurs affinités au plus haut degré, sans amener des destructions profondes.

2° *Condition de temps.* — La température élevée doit être maintenue pendant un certain temps, pour que la réaction s'effectue complétement. En effet, les réactions organiques, en général, ne s'opèrent que peu à peu et presque jamais instantanément. Par exemple, les acides gras et la glycérine mis en présence, reproduisent les corps gras neutres; mais la combinaison, même à 200°, exige quinze à vingt heures pour devenir complète.

Ce rôle du temps dans les réactions de la chimie organique est tout à fait analogue au rôle que le temps exerce dans les formations qui ont lieu au sein des êtres vivants eux-mêmes. Les substances douées de réactions brusques ne seraient guère compatibles avec la vie.

La nécessité de remplir les deux conditions de temps et de température, telles qu'elles viennent d'être définies, conduit à l'usage de milieux artificiels dont on puisse élever et maintenir la température à un degré voulu. Ces milieux sont en général des bains d'huile.

Voici les dispositions imaginées par M. Berthelot, il y a dix-huit ans, et qui commencent à être adoptées dans la plupart

aboratoires, soit en France, soit à l'étranger. — M. Wiess-
, fabricant d'instruments pour les laboratoires, a exposé
iodèles de ces appareils.

emploie une marmite de fonte très-profonde, entourée
massif de briques qui la protège contre un refroidisse-
rapide. elle est à demi-remplie d'huile et recouverte
e plaque de tôle solidement assujettie au massif. La mar-
peut être chauffée à sa partie inférieure, à l'aide d'une
e à gaz, à becs multiples et proportionnés au volume du
Un thermomètre, renfermé dans un long tube de cuivre
é à son extrémité inférieure et qui traverse la plaque de
supérieure, permet de connaître à chaque instant la tem-
ure du bain. Pour maintenir cette température constante,
t employer certains artifices. En effet, le robinet des ap-
ls à gaz convenablement ouvert ne suffit pas pour régler
pense du gaz et par suite la quantité de chaleur produite
le sa combustion; malgré la constance de son ouverture,
roduit dans la dépense des variations dues principale-
à ce que la pression dans les gazomètres des usines à gaz
pendant le cours de la journée. Pour maintenir cette
on constante, le moyen le plus assuré consisterait à se
d'un gazomètre établi dans le laboratoire et dont on
ait à son gré la pression. Mais dans les villes, et notam-
à Paris, ces gazomètres particuliers sont interdits. Il est
nécessaire de recourir à divers appareils régulateurs.

très-bon instrument de ce genre a été construit par
avallié-Coll, exposant. C'est un petit soufflet d'orgue
ué avec de la baudruche, afin que ses mouvements soient
aciles et que sa sensibilité soit plus grande. Le gaz traverse
afflet et peut en soulever la plaque mobile. Celle-ci est
ée d'un poids dont les positions, variables à volonté,
minent la pression du gaz à son arrivée dans la lampe.

oi qu'il en soit, que l'on fasse usage de cet appareil ou
ut autre, il est utile de vérifier, à l'aide d'un petit mano-
à eau, si la pression se maintient réellement constante.

qu'il renferme se maintiennent à la température qu'ils avaient au moment où il a été retiré du bain d'huile ou de sable servant à le refroidissement. Cette faculté explosive se manifeste dans les tubes encore qu'ils aient résisté durant l'échauffement à des pressions les plus considérables. Il est des tubes qui peuvent supporter une pression de 200 atmosphères sans se briser, pourvu que cette pression soit graduellement produite, mais qui font explosion au moindre choc, sous des pressions quatre ou cinq fois plus faibles. Toutes les fois que l'on vient à casser la pointe d'un tube de verre qui supporte une pression actuelle supérieure à 40 atmosphères, il se réduit en miettes, à la façon d'une larme batavique. Les accidents que peut causer ce genre d'explosions sont d'autant plus graves que l'opérateur se trouve au voisinage immédiat des débris de verre et des substances projetées.

Mais il est facile d'éviter ces accidents. Il suffit de calculer au préalable le volume des gaz que pourront produire, en toute hypothèse, les substances mises en expérience. On a soin, d'ailleurs, de faire le vide dans le tube avant de le fermer, et de ne laisser à une atmosphère la pression finale. On s'arrange en général pour amener cette pression finale, telle qu'elle subsistera après refroidissement, à 12 ou 15 atmosphères tout au plus. Pour y réussir, on peut peser à l'avance les substances que l'on veut introduire dans les tubes. Les liquides volatils, en particulier, seront placés dans de petites ampoules, afin d'éviter qu'ils ne disparaissent par l'action du vide : ces ampoules une fois placées dans le tube, le vide fait et le tube scellé, il faudra les briser par des secousses ménagées. On chauffe alors. Quand l'expérience est terminée, on peut recueillir les gaz produits, en brisant la pointe des tubes contre le dôme d'une éprouvette, placée sur la cuve et remplie de mercure.

Telles sont les principales précautions à l'aide desquelles on peut mettre en œuvre, sans danger et d'une manière générale, la méthode des vases clos en chimie.

---

substances qu'ils renferment, la dispersion de l'huile bouillante, par fois même l'inflammation de ce liquide, etc.

Trois précautions permettent d'éviter ces inconvénients.

Il convient d'abord de régler la quantité des substances introduites dans les tubes, d'après la résistance limite des vases et le volume des gaz qui pourront s'y produire, ce volume étant calculé à l'avance, de façon à rendre impossible les explosions. On reviendra tout à l'heure sur la limite qu'il est opportun de ne pas dépasser.

Une seconde précaution, usitée dans les laboratoires, consiste à enfermer les tubes de verre scellés dans des tubes de fer forgé, très-résistants, fermés au marteau à l'une de leurs extrémités et à l'autre par un écrou. Ces tubes de fer sont eux-mêmes introduits verticalement dans le bain d'huile. En raison de la dernière disposition, on est forcé de donner aux marmites de fonte une grande profondeur.

Une dernière précaution est dirigée contre la rupture des tubes de fer et l'inflammation de l'huile : elle consiste à recouvrir la marmite avec une plaque de tôle maintenue à quelque distance de l'orifice supérieur de la marmite et fixée sur le massif de briques qui la renferme au moyen d'une barre de fer et d'une agrafe. Cette plaque est d'ailleurs percée d'un trou par lequel on peut introduire un long tube de laiton renfermant le thermomètre et plongeant jusqu'au fond de la marmite. L'emploi de la plaque offre un autre avantage qui n'est pas à dédaigner ; car elle permet, à l'aide d'un tirage convenablement disposé, d'entraîner dans la cheminée, sans aucune diffusion dans le laboratoire, les vapeurs que fournit l'huile et lesquels sont fort abondantes, lorsque la température est élevée. A l'aide de cet ensemble de dispositions, on se trouve à l'abri des accidents qui peuvent arriver dans la première partie de l'opération.

Il reste à éviter ceux qui peuvent survenir après que les tubes de verre ont été retirés de l'appareil. En effet, ces tubes sont aisément explosion, sous l'influence des chocs, pour peu

qu'ils renferment des gaz permanents à la température qu'ils possèdent au moment où ils sont retirés du bain d'huile ou même après complet refroidissement. Cette faculté explosive se manifeste dans les tubes, encore qu'ils aient résisté durant l'échauffement à des pressions bien plus considérables. Il est des tubes qui peuvent supporter une pression de 200 atmosphères sans se briser, pourvu que cette pression soit graduellement produite, mais qui font explosion au moindre choc, sous des pressions quatre ou cinq fois plus faibles. Toutes les fois que l'on vient à casser la pointe d'un tube de verre qui supporte une pression actuelle supérieure à 40 atmosphères, il se réduit en miettes, à la façon d'une larme batavique. Les accidents que peut causer ce genre d'explosions sont d'autant plus graves que l'opérateur se trouve au voisinage immédiat des débris de verre et des substances projetées.

Mais il est facile d'éviter ces accidents. Il suffit de calculer au préalable le volume des gaz que pourront produire, en toute hypothèse, les substances mises en expérience. On a soin, d'ailleurs, de faire le vide dans le tube avant de le fermer, ce qui diminue d'une atmosphère la pression finale. On s'arrange en général pour limiter cette pression finale, telle qu'elle subsistera après refroidissement, à 12 ou 15 atmosphères tout au plus. Pour y réussir, on peut peser à l'avance les substances que l'on veut introduire dans les tubes. Les liquides volatils, en particulier, seront placés dans de petites ampoules, afin d'éviter qu'ils ne disparaissent par l'action du vide : ces ampoules une fois placées dans le tube, le vide fait et le tube scellé, il faudra les briser par des secousses ménagées. On chauffe alors. Quand l'expérience est terminée, on peut recueillir les gaz produits, en brisant la pointe des tubes contre le dôme d'une éprouvette, placée sur la cuve et remplie de mercure.

Telles sont les principales précautions à l'aide desquelles on peut mettre en œuvre, sans danger et d'une manière générale, la méthode des vases clos en chimie.

SECTION III

SAVONS ET INDUSTRIE SAVONNIÈRE

PAR M. FOURCADE.

§ 1. — Considérations générales.

L'Exposition Universelle de 1867 confirme les deux points qui avaient déjà été signalés dans le remarquable rapport de M. Balard en 1855, à savoir que cette industrie continue à voir se multiplier le nombre des fabriques qui s'en occupent, mais qu'elle ne présente aucun progrès à signaler. Les deux circonstances qui sembleraient être la négation l'une de l'autre trouvent une partie de leur explication, la première, dans l'augmentation constante de la consommation; la seconde, dans la nature même des éléments limités qui constituent cette fabrication. En affaires, c'est l'une de celles qui utilisent le plus de capitaux, qui motivent les transactions les plus nombreuses et les plus importantes ; en industrie, au contraire, c'est l'une de celles qui présentent le moins de ressources aux applications du progrès.

Les corps gras ne sauraient produire aujourd'hui ni plus ni autrement que par le passé, et nul ne prétendra que les additions dont on surcharge si fréquemment les savons soient un perfectionnement. Chercher à retenir de l'eau salée dans la pâte, à y introduire du talc, du sulfate de baryte, des terres argileuses ou ocreuses, des fécules de toutes sortes pour aug-

menter le poids ou pour obtenir un bon marché fallacieux, c'est de la tromperie et non de l'industrie, et l'on a déjà bien des fois manifesté le regret que de semblables opérations restassent impunies.

On n'admettra pas non plus comme amélioration l'emploi de l'huile de coco pour les savons dits « à froid, » laquelle, au lieu de ne supporter comme les huiles, les suifs et les graisses, que 28 à 35 pour 100 d'eau, peut en supporter jusqu'à 70 pour 100, et permet ainsi d'y ajouter tous les mélanges précités pour tromper indignement le consommateur. Une innovation cependant avait paru un moment, il y a quelques années, devoir révolutionner la savonnerie, c'était le procédé Mège-Mouriès, au sujet duquel des controverses vives et passionnées s'étaient élevées dans les publications scientifiques et dans l'industrie savonnière. Bien que le résultat des premières expériences n'ait donné lieu qu'à des mécomptes qui ont fait abandonner l'usage de ce procédé, il ne faudrait peut-être pas se hâter d'en prononcer la condamnation ; car, ainsi que beaucoup d'indications ingénieuses qui n'ont donné des résultats qu'après avoir été reprises en sous-œuvre et abandonnées plusieurs fois, ce procédé sera peut-être un jour, dans cette industrie, le prélude d'un profond changement que quelques nouvelles découvertes de la science ou de la pratique pourront bien déterminer. Nous nous permettons de faire cette conjecture après examen de l'exposition de Bignon, à Lima (Pérou), dont il sera parlé plus loin.

§ 2. — Savonnerie de Marseille.

La savonnerie de Marseille continue à tenir sans conteste le premier rang dans l'industrie savonnière. On remarque dans les vitrines de ses exposants de fort beaux échantillons de savon bleu pâle et de savon blanc à l'huile d'olive. Si tous les fabricants marseillais avaient toujours travaillé ainsi, la savonnerie unicolore, à l'acide oléique, tout en prenant forcé-

ment une grande place dans la consommation, l'aurait certainement moins belle aujourd'hui.

Cette supériorité du savon de Marseille a été généralement reconnue ; mais nous devons consigner ici le regret que le type qui a fait la réputation de ce savon tende à devenir une exception. Les fabricants ont une tendance à s'en éloigner en ajoutant à leurs chargements toutes espèces d'huiles ou de graisses inférieures, sans doute sous l'aiguillon de la concurrence et sous la pression de la nécessité. Pourquoi donc cette grande industrie, dans sa terre pour ainsi dire classique, oublie-t-elle que c'est le respect des bonnes traditions qui a valu au produit de Marseille sa notoriété universelle, qui n'a point été l'œuvre d'un jour, et que c'est sûrement l'entamer que de livrer au commerce un produit privé de son mérite traditionnel. Une telle pratique, qu'on passerait difficilement à une industrie pauvre se débattant contre les difficultés d'un début, ne saurait convenir à la grande savonnerie marseillaise, et il est à désirer, dans son intérêt, si le type premier ne peut pas être universellement conservé à Marseille à cause de l'insuffisance des huiles de choix, qu'au moins il ne sorte plus de ses fabriques du savon d'augmentation, du savon baryteux, du savon de talc, avec ou sans ces derniers noms qui ne masquent en réalité que du savon contenant des corps inertes en proportion quelconque. Ces observations, qui ne sont à l'adresse de personne nominativement, ne peuvent toucher que ceux qui les justifient. Il y a encore à Marseille des maisons qui s'en tiennent au type ancien.

Marseille, cependant, n'a pas gardé le monopole des savons marbrés. A Saint-Ouen, près Paris, et à Nantes, des hommes aussi hardis qu'intelligents ont fondé, à travers de grands obstacles, au prix de difficiles épreuves, et ont amené à prospérité des établissements très importants d'où ne sortent que des savons pareils à ceux de Marseille, se vendant au même prix et servant aux mêmes usages.

MM. Gontard et Cie, de Saint-Ouen; MM. Serpette, Lour-

mand, Larray et Cie, de Nantes, ont rendu ands services en affranchissant la consommation du savon des inconvénients qu'offre parfois une puissante industrie centralisée dans un seul lieu, et en faisant profiter une partie des consommateurs de l'économie de transport du savon marseillais, surtout ceux si nombreux de la place de Paris. Il ne faut pas oublier les difficultés comparativement bien plus grandes que ces deux usines doivent vaincre pour se procurer chez elles, à Nantes ou à Paris, en nature de graines principalement, les matières premières nécessaires au savon marbré qu'elles vont chercher directement aux lieux de production et qu'elles triturent ensuite dans leurs propres huileries ; tandis qu'à Marseille, qui en est le grand entrepôt, les savonniers les ont constamment sous la main sous forme d'huiles ou de graines. Ces matières premières constituent le premier élément de leur négoce et servent d'aliment à de continuelles spéculations. La fabrication du savon n'y est assez souvent qu'un moyen de consommer ce que l'on veut retirer de la circulation, car, à Marseille, on trouve à louer pour six mois, pour un an, pour plus ou pour moins, des fabriques toutes montées, prêtes à fonctionner le lendemain avec leur personnel complet, auxquelles on livre une quantité déterminée d'huile et qu'on abandonne, quand cette quantité est convertie en savon, à une maison qui agit de même.

§ 3. — Savonnerie unicolore.

La consommation du savon augmentant dans une proportion énorme, comme on peut se l'imaginer, l'Exposition actuelle nous a dévoilé l'existence d'une innombrable quantité de savonneries disséminées dans le monde entier ; les principales agissant sur toutes les matières grasses et surtout sur l'acide oléique, là où il est possible de s'en procurer, les autres utilisant les ressources qui sont à leur disposition. Dans

l'exposition de l'Amérique du Sud, là où l'alcali fait souvent défaut, on peut remarquer des fabricants de savons qui produisent leur alcali en le demandant à certaines plantes qu'ils ont à leur disposition.

La savonnerie unicolore, celle surtout à base d'acide oléique, domine à l'Exposition. M. Chevreul, il faut ne pas l'oublier, en dotant la France de l'industrie stéarique qui s'est propagée dans le monde entier, a doublement acquis des droits impérissables à la reconnaissance de tous, non-seulement en substituant la bougie stéarique à la ci-devant bougie de cire et à la désagréable chandelle, mais aussi en procurant à l'industrie savonnière l'acide oléique devenu l'élément le plus précieux, la matière première la plus recherchée, la plus régulière, la plus commode de la savonnerie unicolore. Celle-ci en a largement profité, car ses produits se font chaque jour une place plus grande sur tous les marchés, secondés qu'ils sont d'ailleurs par leur excellente qualité, quand ils sortent d'usines qui se respectent. L'innovation qui consiste à les livrer au commerce par petits cubes estampés d'un demi-kilogramme exact, et par caissettes qui en contiennent 100, innovation substituée à l'usage invariable de Marseille de livrer en briques de 3 à 4 kilogrammes et par caisses de 125 kilogrammes, a été favorablement accueillie. Elle a rendu la vente en demi-gros et en détail beaucoup plus facile, car en même temps que ces petits cubes donnent à la lavandière et au consommateur la certitude d'avoir de la marchandise pour leur argent, ils affranchissent le commerce de détail de cet ennui journalier de diviser les briques de l'ancien système pour en faire des morceaux d'un demi-kilogramme approximatif. Nous ajouterons que cette division a été d'autant plus favorable au savon unicolore ou savon d'oléine, que le savon de Marseille, qui est d'une nature cassante bien qu'humide, à cause des lessives salées qui président à son dernier service, ne peut se prêter à l'estampage comme l'autre qui est aussi ductible et malléable que son devancier l'est peu. De là, la possibilité de lui donner

cerne les oxydations ou les réductions; il est donc nécessaire d'opérer à une température élevée.

Il ne faut pas cependant que cette élévation de température soit trop considérable; elle ne doit presque jamais dépasser 400°, les substances organiques étant détruites pour la plupart sous l'influence d'une chaleur aussi intense. Parfois même on ne peut dépasser 100 ou 150 degrés sans décomposer certains produits, les principes de l'organisme animal et les sucres, par exemple. Mais, en général, les matières organiques, surtout celles qui sont volatiles sans décomposition, telles que les carbures, les alcools, les acides, les éthers, etc., peuvent être chauffées sans inconvénient entre 200 et 300°. Ces températures activent leurs affinités au plus haut degré, sans amener des destructions profondes.

2° *Condition de temps.* — La température élevée doit être maintenue pendant un certain temps, pour que la réaction s'effectue complétement. En effet, les réactions organiques, en général, ne s'opèrent que peu à peu et presque jamais instantanément. Par exemple, les acides gras et la glycérine mis en présence, reproduisent les corps gras neutres; mais la combinaison, même à 200°, exige quinze à vingt heures pour devenir complète.

Ce rôle du temps dans les réactions de la chimie organique est tout à fait analogue au rôle que le temps exerce dans les formations qui ont lieu au sein des êtres vivants eux-mêmes. Les substances douées de réactions brusques ne seraient guère compatibles avec la vie.

La nécessité de remplir les deux conditions de temps et de température, telles qu'elles viennent d'être définies, conduit à l'usage de milieux artificiels dont on puisse élever et maintenir la température à un degré voulu. Ces milieux sont en général des bains d'huile.

Voici les dispositions imaginées par M. Berthelot, il y a dix-huit ans, et qui commencent à être adoptées dans la plupart

des laboratoires, soit en France, soit à l'étranger. — M. Wiessnegg, fabricant d'instruments pour les laboratoires, a exposé les modèles de ces appareils.

On emploie une marmite de fonte très-profonde, entourée d'un massif de briques qui la protège contre un refroidissement rapide. elle est à demi-remplie d'huile et recouverte d'une plaque de tôle solidement assujettie au massif. La marmite peut être chauffée à sa partie inférieure, à l'aide d'une lampe à gaz, à becs multiples et proportionnés au volume du vase. Un thermomètre, renfermé dans un long tube de cuivre fermé à son extrémité inférieure et qui traverse la plaque de tôle supérieure, permet de connaître à chaque instant la température du bain. Pour maintenir cette température constante, il faut employer certains artifices. En effet, le robinet des appareils à gaz convenablement ouvert ne suffit pas pour régler la dépense du gaz et par suite la quantité de chaleur produite lors de sa combustion ; malgré la constance de son ouverture, il se produit dans la dépense des variations dues principalement à ce que la pression dans les gazomètres des usines à gaz varie pendant le cours de la journée. Pour maintenir cette pression constante, le moyen le plus assuré consisterait à se servir d'un gazomètre établi dans le laboratoire et dont on règlerait à son gré la pression. Mais dans les villes, et notamment à Paris, ces gazomètres particuliers sont interdits. Il est alors nécessaire de recourir à divers appareils régulateurs.

Un très-bon instrument de ce genre a été construit par M. Cavallié-Coll, exposant. C'est un petit soufflet d'orgue fabriqué avec de la baudruche, afin que ses mouvements soient plus faciles et que sa sensibilité soit plus grande. Le gaz traverse ce soufflet et peut en soulever la plaque mobile. Celle-ci est chargée d'un poids dont les positions, variables à volonté, déterminent la pression du gaz à son arrivée dans la lampe.

Quoi qu'il en soit, que l'on fasse usage de cet appareil ou de tout autre, il est utile de vérifier, à l'aide d'un petit manomètre à eau, si la pression se maintient réellement constante.

Cet instrument accessoire offre encore un autre avantage. Il permet d'étudier à l'avance, pour un même bain d'huile et pour une lampe déterminée, les températures fixes qui correspondent aux différentes pressions du gaz employé comme combustible. En résumé, on constitue un milieu artificiel, et ce milieu satisfait aux deux premières conditions posées précédemment : condition de temps, condition de température. Voyons maintenant comment nous pourrons remplir les deux autres.

3° *Condition de volatilité.* — Il est nécessaire de maintenir réunis des corps inégalement volatils, et cela à une température souvent supérieure à celle de leur point d'ébullition. De là la nécessité d'appareils spéciaux.

Dans les laboratoires, ces appareils sont des tubes en verre vert très-résistants et que l'on ferme à la lampe après y avoir introduit les réactifs. Dans l'industrie, on a commencé à employer, pour les mêmes usages, des vases de fer forgé capables de résister à des pressions de 20, 30 atmosphères et même davantage. Dans ces vases, le contact permanent des corps est forcé, qu'ils soient solides, liquides ou gazeux ; mais de là naît une nouvelle condition dont il est nécessaire de tenir compte.

4° *Condition de tensions gazeuzes.* — Il se forme souvent des gaz permanents dans les réactions ; d'ailleurs, les liquides employés, s'ils sont chauffés à des températures supérieures à leur point d'ébullition, peuvent exercer des pressions plus ou moins considérables.

Il en résulte deux difficultés, ou plus exactement deux dangers : l'un existe pendant que les appareils sont soumis à l'action de la chaleur ; l'autre au moment où l'on examine les produits de la réaction.

Pendant l'expérience, la pression exercée par les vapeurs, pression qui s'accroît sous l'influence de toute élévation de température, peut briser les appareils et occasionner de graves accidents, tels que la projection des débris des vases et des

substances qu'ils renferment, la dispersion de l'huile bouillante, par fois même l'inflammation de ce liquide, etc.

Trois précautions permettent d'éviter ces inconvénients.

Il convient d'abord de régler la quantité des substances introduites dans les tubes, d'après la résistance limite des vases et le volume des gaz qui pourront s'y produire, ce volume étant calculé à l'avance, de façon à rendre impossible les explosions. On reviendra tout à l'heure sur la limite qu'il est opportun de ne pas dépasser.

Une seconde précaution, usitée dans les laboratoires, consiste à enfermer les tubes de verre scellés dans des tubes de fer forgé, très-résistants, fermés au marteau à l'une de leurs extrémités et à l'autre par un écrou. Ces tubes de fer sont eux-mêmes introduits verticalement dans le bain d'huile. En raison de la dernière disposition, on est forcé de donner aux marmites de fonte une grande profondeur.

Une dernière précaution est dirigée contre la rupture des tubes de fer et l'inflammation de l'huile : elle consiste à recouvrir la marmite avec une plaque de tôle maintenue à quelque distance de l'orifice supérieur de la marmite et fixée sur le massif de briques qui la renferme au moyen d'une barre de fer et d'une agrafe. Cette plaque est d'ailleurs percée d'un trou par lequel on peut introduire un long tube de laiton renfermant le thermomètre et plongeant jusqu'au fond de la marmite. L'emploi de la plaque offre un autre avantage qui n'est pas à dédaigner ; car elle permet, à l'aide d'un tirage convenablement disposé, d'entraîner dans la cheminée, sans aucune diffusion dans le laboratoire, les vapeurs que fournit l'huile et lesquels sont fort abondantes, lorsque la température est élevée. A l'aide de cet ensemble de dispositions, on se trouve à l'abri des accidents qui peuvent arriver dans la première partie de l'opération.

Il reste à éviter ceux qui peuvent survenir après que les tubes de verre ont été retirés de l'appareil. En effet, ces tubes font aisément explosion, sous l'influence des chocs, pour peu

qu'ils renferment des gaz permanents à la température qu'ils possèdent au moment où ils sont retirés du bain d'huile ou même après complet refroidissement. Cette faculté explosive se manifeste dans les tubes, encore qu'ils aient résisté durant l'échauffement à des pressions bien plus considérables. Il est des tubes qui peuvent supporter une pression de 200 atmosphères sans se briser, pourvu que cette pression soit graduellement produite, mais qui font explosion au moindre choc, sous des pressions quatre ou cinq fois plus faibles. Toutes les fois que l'on vient à casser la pointe d'un tube de verre qui supporte une pression actuelle supérieure à 40 atmosphères, il se réduit en miettes, à la façon d'une larme batavique. Les accidents que peut causer ce genre d'explosions sont d'autant plus graves que l'opérateur se trouve au voisinage immédiat des débris de verre et des substances projetées.

Mais il est facile d'éviter ces accidents. Il suffit de calculer au préalable le volume des gaz que pourront produire, en toute hypothèse, les substances mises en expérience. On a soin, d'ailleurs, de faire le vide dans le tube avant de le fermer, ce qui diminue d'une atmosphère la pression finale. On s'arrange en général pour limiter cette pression finale, telle qu'elle subsistera après refroidissement, à 12 ou 15 atmosphères tout au plus. Pour y réussir, on peut peser à l'avance les substances que l'on veut introduire dans les tubes. Les liquides volatils, en particulier, seront placés dans de petites ampoules, afin d'éviter qu'ils ne disparaissent par l'action du vide : ces ampoules une fois placées dans le tube, le vide fait et le tube scellé, il faudra les briser par des secousses ménagées. On chauffe alors. Quand l'expérience est terminée, on peut recueillir les gaz produits, en brisant la pointe des tubes contre le dôme d'une éprouvette, placée sur la cuve et remplie de mercure.

Telles sont les principales précautions à l'aide desquelles on peut mettre en œuvre, sans danger et d'une manière générale, la méthode des vases clos en chimie.

SECTION III

SAVONS ET INDUSTRIE SAVONNIÈRE

PAR M. FOURCADE.

§ 1. — Considérations générales.

L'Exposition Universelle de 1867 confirme les deux points qui avaient déjà été signalés dans le remarquable rapport de M. Balard en 1855, à savoir que cette industrie continue à voir se multiplier le nombre des fabriques qui s'en occupent, mais qu'elle ne présente aucun progrès à signaler. Les deux circonstances qui sembleraient être la négation l'une de l'autre trouvent une partie de leur explication, la première, dans l'augmentation constante de la consommation; la seconde, dans la nature même des éléments limités qui constituent cette fabrication. En affaires, c'est l'une de celles qui utilisent le plus de capitaux, qui motivent les transactions les plus nombreuses et les plus importantes ; en industrie, au contraire, c'est l'une de celles qui présentent le moins de ressources aux applications du progrès.

Les corps gras ne sauraient produire aujourd'hui ni plus ni autrement que par le passé, et nul ne prétendra que les additions dont on surcharge si fréquemment les savons soient un perfectionnement. Chercher à retenir de l'eau salée dans la pâte, à y introduire du talc, du sulfate de baryte, des terres argileuses ou ocreuses, des fécules de toutes sortes pour aug-

menter le poids ou pour obtenir un bon marché fallacieux c'est de la tromperie et non de l'industrie, et l'on a déjà bien des fois manifesté le regret que de semblables opérations — tassent impunies.

On n'admettra pas non plus comme amélioration l'emploi de l'huile de coco pour les savons dits « à froid, » laquelle, au lieu de ne supporter comme les huiles, les suifs et les graisses, que 28 à 35 pour 100 d'eau, peut en supporter jusqu'à 70 pour 100, et permet ainsi d'y ajouter tous les mélanges précités pour tromper indignement le consommateur. Une innovation cependant avait paru un moment, il y a quelques années, devoir révolutionner la savonnerie, c'était le procédé Mège-Mouriès, au sujet duquel des controverses vives et passionnées s'étaient élevées dans les publications scientifiques et dans l'industrie savonnière. Bien que le résultat des premières expériences n'ait donné lieu qu'à des mécomptes qui ont fait abandonner l'usage de ce procédé, il ne faudrait peut-être pas se hâter d'en prononcer la condamnation ; car, ainsi que beaucoup d'indications ingénieuses qui n'ont donné des résultats qu'après avoir été reprises en sous-œuvre et abandonnées plusieurs fois, ce procédé sera peut-être un jour, dans cette industrie, le prélude d'un profond changement que quelques nouvelles découvertes de la science ou de la pratique pourront bien déterminer. Nous nous permettons de faire cet conjecture après examen de l'exposition de Bignon, à Lim (Pérou), dont il sera parlé plus loin.

§ 2. — Savonnerie de Marseille.

La savonnerie de Marseille continue à tenir sans conte premier rang dans l'industrie savonnière. On remarque les vitrines de ses exposants de fort beaux échantill savon bleu pâle et de savon blanc à l'huile d'olive. S les fabricants marseillais avaient toujours travaillé a savonnerie unicolore, à l'acide oléique, tout en prenar

ient une grande place dans la consommation, l'aurait certainement moins belle aujourd'hui.

Cette supériorité du savon de Marseille a été généralement reconnue ; mais nous devons consigner ici le regret que le type qui a fait la réputation de ce savon tende à devenir une exception. Les fabricants ont une tendance à s'en éloigner en ajoutant à leurs chargements toutes espèces d'huiles ou de graisses inférieures, sans doute sous l'aiguillon de la concurrence et sous la pression de la nécessité. Pourquoi donc cette grande industrie, dans sa terre pour ainsi dire classique, oublie-t-elle que c'est le respect des bonnes traditions qui a valu au produit de Marseille sa notoriété universelle, qui n'a point été l'œuvre d'un jour, et que c'est sûrement l'entamer que de livrer au commerce un produit privé de son mérite traditionnel. Une telle pratique, qu'on passerait difficilement à une industrie pauvre se débattant contre les difficultés d'un début, ne saurait convenir à la grande savonnerie marseillaise, et il est à désirer, dans son intérêt, si le type premier ne peut pas être universellement conservé à Marseille à cause de l'insuffisance des huiles de choix, qu'au moins il ne sorte plus de ses fabriques du savon d'augmentation, du savon baryteux, du savon de talc, avec ou sans ces derniers noms qui ne masquent en réalité que du savon contenant des corps inertes en proportion quelconque. Ces observations, qui ne sont à l'adresse de personne nominativement, ne peuvent toucher que ceux qui les justifient. Il y a encore à Marseille des maisons qui s'en tiennent au type ancien.

Marseille, cependant, n'a pas gardé le monopole des savons marbrés. A Saint-Ouen, près Paris, et à Nantes, des hommes aussi hardis qu'intelligents ont fondé, à travers de grands obstacles, au prix de difficiles épreuves, et ont amené à prospérité des établissements très importants d'où ne sortent que des savons pareils à ceux de Marseille, se vendant au même prix et servant aux mêmes usages.

MM. Gontard et Cie, de Saint-Ouen; MM. Serpette, Lour-

mand, Larray et Cie, de Nantes, ont rendu de grands services en affranchissant la consommation du savon des inconvénients qu'offre parfois une puissante industrie centralisée dans un seul lieu, et en faisant profiter une partie des consommateurs de l'économie de transport du savon marseillais, surtout ceux si nombreux de la place de Paris. Il ne faut pas oublier les difficultés comparativement bien plus grandes que ces deux usines doivent vaincre pour se procurer chez elles, à Nantes ou à Paris, en nature de graines principalement, les matières premières nécessaires au savon marbré qu'elles vont chercher directement aux lieux de production et qu'elles triturent ensuite dans leurs propres huileries ; tandis qu'à Marseille, qui en est le grand entrepôt, les savonniers les ont constamment sous la main sous forme d'huiles ou de graines. Ces matières premières constituent le premier élément de leur négoce et servent d'aliment à de continuelles spéculations. La fabrication du savon n'y est assez souvent qu'un moyen de consommer ce que l'on veut retirer de la circulation, car, à Marseille, on trouve à louer pour six mois, pour un an, pour plus ou pour moins, des fabriques toutes montées, prêtes à fonctionner le lendemain avec leur personnel complet, auxquelles on livre une quantité déterminée d'huile et qu'on abandonne, quand cette quantité est convertie en savon, à une maison qui agit de même.

§ 3. — Savonnerie unicolore.

La consommation du savon augmentant dans une proportion énorme, comme on peut se l'imaginer, l'Exposition actuelle nous a dévoilé l'existence d'une innombrable quantité de savonneries disséminées dans le monde entier ; les principales agissant sur toutes les matières grasses et surtout sur l'acide oléique, là où il est possible de s'en procurer, les autres utilisant les ressources qui sont à leur disposition. Dans

l'exposition de l'Amérique du Sud, là où l'alcali fait souvent défaut, on peut remarquer des fabricants de savons qui produisent leur alcali en le demandant à certaines plantes qu'ils ont à leur disposition.

La savonnerie unicolore, celle surtout à base d'acide oléique, domine à l'Exposition. M. Chevreul, il faut ne pas l'oublier, en dotant la France de l'industrie stéarique qui s'est propagée dans le monde entier, a doublement acquis des droits impérissables à la reconnaissance de tous, non-seulement en substituant la bougie stéarique à la ci-devant bougie de cire et à la désagréable chandelle, mais aussi en procurant à l'industrie savonnière l'acide oléique devenu l'élément le plus précieux, la matière première la plus recherchée, la plus régulière, la plus commode de la savonnerie unicolore. Celle-ci en a largement profité, car ses produits se font chaque jour une place plus grande sur tous les marchés, secondés qu'ils sont d'ailleurs par leur excellente qualité, quand ils sortent d'usines qui se respectent. L'innovation qui consiste à les livrer au commerce par petits cubes estampés d'un demi-kilogramme exact, et par caissettes qui en contiennent 100, innovation substituée à l'usage invariable de Marseille de livrer en briques de 3 à 4 kilogrammes et par caisses de 125 kilogrammes, a été favorablement accueillie. Elle a rendu la vente en demi-gros et en détail beaucoup plus facile, car en même temps que ces petits cubes donnent à la lavandière et au consommateur la certitude d'avoir de la marchandise pour leur argent, ils affranchissent le commerce de détail de cet ennui journalier de diviser les briques de l'ancien système pour en faire des morceaux d'un demi-kilogramme approximatif. Nous ajouterons que cette division a été d'autant plus favorable au savon unicolore ou savon d'oléine, que le savon de Marseille, qui est d'une nature cassante bien qu'humide, à cause des lessives salées qui président à son dernier service, ne peut se prêter à l'estampage comme l'autre qui est aussi ductible et malléable que son devancier l'est peu. De là, la possibilité de lui donner

comme au savon de toilette toutes les formes et empreintes possibles.

Après avoir rappelé que c'est à M. Chevreul que la savonnerie par l'acide oléique est redevable de cette précieuse matière première, c'est justice de consigner ici le nom de M. de Milly, qui fut le premier, non-seulement à utiliser l'acide oléique obtenu de sa fabrication des bougies de l'Étoile pour faire du savon, mais aussi à mettre en pratique la division utile dont il vient d'être question.

La savonnerie unicolore est dignement représentée en France par d'importantes fabriques. La plus ancienne est celle de l'Étoile, à laquelle le même M. de Milly donne chaque jour une extension plus considérable, secondée par la réputation incontestée du savon qui porte sa marque. Parmi les produits exposés par cet éminent industriel, on remarque un savon nouveau fabriqué avec de l'acide oléique obtenu par saponification sulfurique. La couleur brune qui le distingue ne lui est pas favorable ; mais il est à présumer que la consommation s'en arrangera et ce sera un nouveau service dont on devra féliciter M. de Milly.

Il existe à Aubervilliers, près Paris, un autre établissement très-important de savon unicolore, connu sous le nom de Savonnerie Michaud, livrant au commerce des produits excellents à base d'acide oléique, sous l'estampille de savon dit de Paris, dont on fait une consommation considérable justifiée par les soins et la loyauté qui président à sa fabrication. Cette maison exporte souvent ses produits dans les deux Amériques, où elle fait estimer le savon français et où elle a frayé un débouché dont l'industrie française continuera à tirer profit.

Un certain nombre de fabriques de bougies opérant par la saponification calcaire ont exposé, dans leurs vitrines pleines de bougies, des savons de leur fabrication qui paraissent généralement bien faits, mais qui manquent de ce cachet que savent donner à leurs produits les savonniers qui sont seulement

savonniers. Nous eussions cependant désiré que la maison Faulquier Cadet, de Montpellier, n'eût point exposé du savon poussant beaucoup trop au sel comme celui qu'on peut voir dans sa vitrine.

De louables efforts ont été faits par MM. Leroy-Durand, de Gentilly, et par MM. Petit frères, de Grenelle, près Paris, pour employer chez eux-mêmes les acides oléiques que fournissent les appareils de distillation dont ils se servent pour la fabrication des bougies. Ils avaient à vaincre les difficultés inhérentes à la qualité appauvrie de leurs huiles, et, en obtenant néanmoins d'elles du bon savon, ils ont rendu indirectement un service incontestable à l'éclairage ; car la distillation des corps gras amène et entretient les bas prix de la bougie quand l'acide oléique qui en provient trouve un bon emploi. MM. Houron-Muiron et fils, de Rouen, et Maubec, d'Elbeuf, par leurs savons divers à usage industriel, présentent des produits parfaits et qui jouissent, par leur régularité, d'une réputation déjà ancienne.

L'Angleterre a de fort beaux échantillons de savons au suif et à la résine (sorte très-employée dans le pays), mais bien inférieurs aux savons à l'acide oléique pur de la saponification calcaire. Les habitudes anglaises relatives au savon et aux sortes préférées diffèrent des nôtres, et il convient de laisser à ce sujet la parole aux rapports anglais.

En visitant les savons exposés par la Belgique et la Hollande, on rencontre des produits de mérite qui ont été convenablement récompensés par le Jury. M. Hylin, de Stockholm, expose en savon le buste de son roi et un monument à consoles qui ne sont point des produits manufacturiers dont la qualité puisse être appréciée. Le savon à l'huile de suif, de M. Asp, de Copenhague, ne laisse rien à désirer. La savonnerie Nobiling, de Berlin, a exposé du savon à l'huile de palme blanchie qui a la prétention d'imiter la marbrure marseillaise par un travail à la main représentant plutôt un feuillage. Nous ne sommes pas en mesure de dire si c'est du goût des consommateurs qui for-

ment sa clientèle, mais le savon est bon, et il vaudrait mieux le laisser se marbrer plus naturellement.

L'Autriche est dignement représentée par les échantillons à l'acide oléique de la savonnerie d'Apollon. Ceux de ménage, de M. Fischer, de Vienne, sont très-beaux, de même que ceux de M. Diedecks fils, de la même ville, sauf que la marbrure de celui-ci n'est pas naturelle. Citons les savons de M. Chiozza et fils, de Trieste, et ceux de la fabrique de Gorice. En Hongrie, les produits exposés sont spongieux et mal fabriqués. La Russie, si riche en suif, n'expose encore que des savons passables ; mais le progrès s'y manifeste. Les savons exposés par la Turquie seraient bien primitifs pour nous si nous devions nous en servir. L'Italie, qui a tout sous la main pour bien faire, n'expose encore que des produits à peu près ordinaires, mais on voit que l'amélioration y pénètre sensiblement. La maison Lanza, de Turin, présente des savons d'une marbrure factice qui masque probablement un savon bon, mais inqualifiable à cause de cette marbrure.

L'Espagne et le Portugal qui, comme l'Italie, ont à leur disposition les alcalis et les huiles d'olive en quantité, ne présentent que des savons à l'acide oléique ou aux graisses, sans doute parce que leurs bonnes huiles d'olive sont consacrées à la vente en nature. En Suisse, la savonnerie Steinfels, de Zurich, expose des produits façon Marseille dont elle fait un grand commerce et qui imitent assez ce type pour que ses affaires en savons aient pris une extension considérable ; c'est une des plus sérieuses concurrences de la fabrication marseillaise.

Aux États-Unis, chez MM. Robert et Dick, de New-York, on trouve de beaux savons au suif et à la résine de cèdre, trop chargés de cette dernière dont le parfum, il est vrai, est fort agréable, mais qui a l'inconvénient d'être un peu poisseusse à la main. L'exposition de la Nouvelle-Orléans nous montre des savons de suif bien faits; des savons à l'huile de coton mêlée sans doute d'une matière plus dure. Le Bré-

offre des échantillons de savons divers, tous très-ordinaires, avec des marbrures de pure fantaisie. Dans les vitrines du Pérou, nous trouvons un Français, M. Bignon, de Lima, dont les procédés de fabrication, dans un pays privé d'alcali, sont le résultat de savantes recherches publiées avec le désintéressement le plus complet. La Guyane expose des savons d'huile de carapa et d'huile d'illipé de qualité passable. Cette colonie produirait beaucoup d'huiles excellentes pour la savonnerie si les bras n'y manquaient, et cette circonstance est d'autant plus fâcheuse que ces huiles, mélangées à l'acide oléique, masquent fort avantageusement l'odeur rance de cette dernière. Elles rendraient à la savonnerie de grands services, si elles étaient plus abondantes et plus faciles à obtenir.

SECTION IV

INDUSTRIE STÉARIQUE. — BOUGIES. — PARAFINE

PAR M. ALPHONSE FOURCADE.

CHAPITRE I.

INDUSTRIE STÉARIQUE.

Le bien-être, le besoin du confortable, dont les populations se pénètrent en raison des progrès déjà réalisés par elles, ne sauraient s'affirmer d'une manière plus saisissante, que par l'énorme quantité de bougies qui se consomme maintenant. Sans remonter au delà de l'Exposition de 1855, l'observateur est étonné de l'importance acquise par cette fabrication.

§ I. – Développement de l'industrie stéarique.

Née en France, on le sait, des admirables recherches de MM. Chevreul et Gay-Lussac, l'industrie stéarique a eu des commencements laborieux et hérissés d'obstacles de toute espèce. Des hommes instruits et pleins de volonté, les bases scientifiques des corps gras une fois dévoilées, se sont consacrés pendant longtemps à la recherche des moyens pratiques

de jalonner la route. On doit certainement admirer la persévérance éclairée de ces hommes que les déboires et les mécomptes et que l'argent compromis n'ont pu décourager. Elle était juste, elle est demeurée juste la théorie présentée à l'origine par MM. Chevreul et Gay-Lussac de la composition des corps gras et de la séparation de leurs éléments; mais les procédés conseillés étaient alors impraticables, et quand fut trouvé, après de nombreux essais, un traitement à peu près satisfaisant des acides gras, un obstacle plus compliqué encore restait à renverser, celui de la volatilisation de la mèche. Certains s'y sont usés, mais certains autres n'ont point abandonné la partie, et, en 1834, des bougies ont pu être livrées pour la première fois avec les caractères de beauté, de dureté et de volatilisation de la mèche qui ont fait de ce produit un objet de nécessité publique. Un grand mérite en revient à M. Cambacérès, ingénieur des ponts et chaussées, mort il y a quelques années.

MM. de Milly et Motard, qui ont donné le spectacle d'une si tenace et si intelligente persévérance, peuvent, à juste titre, prétendre à partager avec des chimistes illustres l'honneur d'avoir doté le pays d'une de ses plus utiles industries. Si les uns ont découvert le principe et fourni à l'industrie ses bases organiques, les autres ont matérialisé l'idée et en ont livré à la consommation le produit.

Quoique la naissance de cette industrie soit consignée dans les Rapports des Expositions antérieures, avec des descriptions scientifiques aujourd'hui bien connues, nous avons cru devoir la rappeler sommairement, pour rendre plus saisissable la rapidité avec laquelle elle s'est propagée dans toutes les contrées du monde. Pour parvenir au bon marché, c'est-à-dire à la vulgarisation de la bougie, bien des progrès se sont accomplis dans l'emploi des matières premières aussi bien que dans les moyens mécaniques de la fabrication, et ils se sont généralisés partout. Nous allons examiner ceux qui paraissent s'être développés depuis l'Exposition univer-

selle de Londres en 1862, en prenant l'industrie stéarique au point où elle se trouvait alors.

En parcourant la galerie française des produits chimiques à l'Exposition de 1867, on peut compter trente fabriques exposant de l'acide stéarique, des bougies et les produits qui en dérivent, et, sauf deux ou trois usines des plus minimes, elles représentent l'universalité de la production stéarique en France et donnent une idée de son développement. A peu près toutes présentent des produits remarquables parmi lesquels le Jury international eût été fort embarrassé, s'il eût borné son appréciation à la seule vue des produits exposés.

Il n'est pas sans intérêt d'indiquer le système de fabrication en usage parmi ces trente exposants, étant bien entendu que ce groupement ne s'oppose pas à toutes les variétés de détails intérieurs qui existent en quelque sorte dans chaque fabrique.

Dix-neuf usines travaillent par l'ancienne méthode de saponification calcaire, à air libre, avec 14 pour 100 de chaux.

Trois usines travaillent par la saponification calcaire en autoclave avec réduction dans la quantité de chaux.

Une usine travaille par la saponification sulfurique.

Deux usines travaillent par la saponification hydrique, sans chaux et sans acide.

Cinq usines suivent divers moyens de distillation.

Parmi les systèmes de fabrication ci-dessus indiqués, celui de la saponification sulfurique et celui de la saponification hydrique, sans acide et sans chaux, sont les plus modernes. Ce dernier est un témoignage de l'ardeur avec laquelle la fabrication de la bougie est étudiée sur tous les points, et de l'ardeur avec laquelle les fabricants en recherchent le bon marché, même à travers les obstacles de la nature la plus sérieuse, ceux d'une vapeur forcée jusqu'à 14 atmosphères. Ce système, indiqué par M. Frémy, l'un de nos plus savants chimistes, et désigné aujourd'hui sous le nom de

M. Renner, inventeur d'appareils qui y sont consacrés, n'a pas encore fonctionné avec assez d'autorité pour qu'il soit possible d'asseoir une opinion et sur les produits qui en proviennent et sur les procédés qui sont employés ; mais il convient d'ajouter qu'il offre une véritable séduction par la simplicité de son matériel et par l'économie totale de la chaux et de l'acide sulfurique, ce dernier acide ne devenant nécessaire que pour les lavages, absolument comme ils se pratiquent après la saponification calcaire. Le degré de fusibilité de l'acide stéarique qui est fabriqué par ce procédé est aussi élevé que celui de la meilleure saponification calcaire, mais la transparence du produit et l'aspect des oléines demeurent encore à l'avantage de celle-ci, jusqu'à la découverte d'améliorations que l'expérience peut faire espérer. Quant à la glycérine, le procédé Renner la fournit, à chaque saponification journalière, riche immédiatement de 5° et d'une qualité excellente.

L'exposition de MM. Perré et fils, d'Elbeuf, est entièrement composée de produits fabriqués au moyen du procédé en question ; mais, au moment de son installation, on distillait la matière saponifiée, tandis que trois mois plus tard la distillation n'était plus pratiquée en aucun moment de la fabrication, et c'est depuis lors que le système Renner a acquis des droits à la sérieuse attention des personnes qui s'intéressent à l'industrie stéarique.

Nous venons de parler de la saponification par l'eau seule. M. de Milly, qui a fait faire à l'industrie des bougies tant de progrès, est l'auteur d'un procédé tout à fait opposé ; il saponifie à l'acide sulfurique seul et sans chaux, et il obtient le maximum de rendement sans nuire, comme par la distillation, à la dureté des bougies.

En 1855, M. Frémy avait découvert un moyen de saponifier les graisses par l'acide sulfurique à 30° Baumé et d'en éviter ensuite la distillation. L'opération durait trente-six heures, et on obtenait des acides gras d'une bonne apparence,

pareils à ceux qu'on obtient du suif traité par la chaux, mais qui donnaient, après les lavages ordinaires et après pression froide et chaude, une matière colorée; plus on pressait, plus on colorait, loin de pouvoir se débarrasser de cette coloration. Un tel inconvénient était donc capital, mais la découverte devait porter fruit.

L'obstacle connu, c'est à l'éliminer, c'est à rendre cette saponification sulfurique propre à donner des acides gras jouissant, après pression, de toutes les qualités des acides gras obtenus par la saponification calcaire, que M. de Milly a appliqué cette ténacité persévérante dans la recherche et l'esprit investigateur dont il est doué.

Le problème à poser était le suivant : 1° blanchir la matière sans en abaisser le point de fusion, sans en altérer la beauté et sans recourir à la distillation; 2° éviter de faire durer aussi longtemps que trente-six heures la saponification sulfurique, la coloration de la matière étant l'effet probable d'un contact trop prolongé du corps gras avec l'acide.

Après des essais multipliés, M. de Milly a eu raison des obstacles. Il chauffe le corps gras à 118 ou 120°. A cette température, il le fait couler dans une baratte en fonte agitée à l'intérieur concurremment avec 6 pour 100 d'acide sulfurique à 66° (au lieu d'acide à 30°), et il maintient le contact pendant deux minutes seulement. Ce mélange est ensuite dirigé, au moyen d'un tuyau en plomb, dans une cuve contenant de l'eau en ébullition. Les acides gras sont lavés de manière à ne pas conserver trace d'acide sulfurique; ils sont ensuite moulés en tourteaux de la façon ordinaire, puis pressés à froid et à chaud. Une seconde pression à chaud est généralement nécessaire pour obtenir des tourteaux d'une blancheur éclatante.

En opérant ainsi, on évite la production des matières charbonneuses, ainsi que la coloration persistante. Quant à l'acide oléique, il est plus coloré que les huiles de la saponification calcaire, mais il est de bonne qualité et fort convenable pour

faire un excellent savon ; seulement la décoloration de ce savon est restée longtemps un écueil. Si on veut avoir de l'acide oléique d'une nuance ordinaire, il faut le distiller. Ici tous les inconvénients de la distillation se reproduisent, mais ils ne portent que sur l'huile, tandis que les bougies présentent tous les avantages attachés à la saponification calcaire.

Par la distillation de cet acide oléique, on retrouve une matière solide qui, ajoutée à ce qu'on a d'abord obtenu, constitue un rendement qui ne peut ici se formuler en chiffres, parce qu'il dépend des corps gras employés, mais qui est nécessairement supérieur au maximum de rendement obtenu par la saponification calcaire et par la distillation telle qu'on la pratique en 1867.

Après avoir signalé ce nouveau procédé, qui forme l'innovation la plus sensible dans l'industrie stéarique depuis l'Exposition de Londres en 1862, il convient de porter l'attention sur une saponification d'un tout autre genre dont les produits sont exposés par MM. Viallon et Gémier, de Lyon. Cette maison saponifie le suif en autoclave, sous une pression de cinq atmosphères et n'emploie que 11 pour 100 de chaux au lieu de 14, tout en obtenant des produits de la plus belle qualité, aussi bien en acide stéarique qu'en acide oléique, et avec le maximum de rendement que donne la saponification par la chaux. A ce résultat, il convient d'ajouter le produit de la glycérine qu'on obtient, après chaque opération, à la densité d'environ 5°, avantage considérable, puisque la glycérine à 28° est de plus en plus recherchée. La saponification en autoclave, avec ou sans chaux, paraît destinée à remplacer la saponification à air libre, en raison de l'économie qu'elle présente et de l'excellente qualité des produits qui en proviennent.

Une maison dont les développements ont été considérables dans ces dernières années, celle de MM. Leroy et Durand, à Gentilly, près Paris, a exposé des produits obtenus par distillation, d'une très-belle réussite, et a introduit une innovation

applicable à la surveillance de la vapeur surchauffée, dans la distillation des corps gras.

Tous ceux qui se sont occupés de la fabrication des bougies par la distillation savent qu'une des plus grandes difficultés pour le distillateur est de gouverner la température de la vapeur surchauffée, dont les écarts, en plus ou en moins, ont des inconvénients toujours fâcheux. Il est utile de connaître la température de la vapeur à haute pression introduite dans l'appareil ; le pyromètre et le manomètre en sont les révélateurs. Mais posséder un moyen de régler à son gré cette température lors de son arrivée dans l'appareil, c'est avoir réalisé un progrès dont l'importance n'échappera à personne, et les habiles fabricants dont nous nous occupons y sont parvenus au moyen d'une ingénieuse combinaison d'appareils dont l'effet est de régler la vapeur par la vapeur elle-même.

Il est impossible, sans l'aide du dessin, de rendre un compte tout à fait satisfaisant de ce régulateur automatique ; néanmoins nous allons essayer d'en donner sommairement l'explication.

La vapeur qui a passé dans les surchauffeurs a toujours une température trop élevée, 350° au moins, quelquefois 500 à 550°. MM. Leroy et Durand eurent l'idée de refroidir cette vapeur trop chaude par de la vapeur non surchauffée, dont la température, à la pression de 4 à 5 athmosphères, est, comme on sait, inférieure à 150°. Ce mélange de vapeurs se fait dans un manchon, et de là pénètre dans l'alambic. A cette fin, le tuyau qui amène la vapeur se partage en deux branches près du surchauffeur. Une de ces branches envoie directement la vapeur dans le manchon, l'autre l'envoie dans le surchauffeur, en sorte que la vapeur qui arrive dans le manchon par la deuxième branche est surchauffée, tandis que celle qui arrive par la première ne l'est pas.

Les quantités de vapeur qui pénètrent dans ces deux branches sont réglées par deux robinets à soupapes. Deux roues dentées lient ces deux robinets entre eux de telle sorte

que, l'un s'ouvrant, l'autre se ferme, et réciproquement. Ces roues sont mises en mouvement par une crémaillère pourvue d'un contre-poids, laquelle, en s'élevant ou s'abaissant, ouvre ou ferme plus ou moins inversement les robinets et fait pénétrer dans le manchon plus ou moins de vapeur surchauffée ou non surchauffée. Cette crémaillière est liée par une corde à un flotteur et suit ses mouvements, descend et monte quand celui-ci monte et descend. Ce flotteur, enfermé dans un bassin contenant de l'eau, monte et descend suivant la quantité d'eau que le bassin contient. Deux soupapes, commandées par des bouchons qui s'ouvrent et se ferment par l'intermédiaire de deux fils que l'électricité met en mouvement, donnent l'entrée ou la sortie à l'eau du bassin.

Nous avons dit que la vapeur dans l'alambic est réglée par la vapeur elle-même, et voici comment :

Dans le manchon où se réunissent les deux vapeurs avant de pénétrer dans l'alambic, se trouve une boule ou un cylindre plein d'azote sec. La pression de ce gaz est dirigée par un très-petit tube métallique sur le mercure d'un manomètre gradué pour la température à laquelle on veut arriver. Quand le mercure dépasse le point voulu, c'est que la vapeur le dépasse aussi, et alors la montée du mercure fait partir, par une ingénieuse combinaison, une force électrique qui va ouvrir ou fermer, selon le besoin, l'une ou l'autre des deux soupapes qui gouvernent l'eau, au moyen de laquelle le flotteur monte ou descend. En montant ou en descendant, le flotteur fait descendre ou monter la crémaillère, et celle-ci fait ouvrir ou fermer plus ou moins, au moyen des roues dentées, les robinets par lesquels entrent la vapeur surchauffée et la vapeur non surchauffée. Pour abaisser la température devenue trop élevée, c'est le robinet conduisant au surchauffeur qui se ferme tout seul, c'est le robinet conduisant la vapeur non surchauffée qui s'ouvre, et cela dure ainsi jusqu'à ce que le mercure soit revenu au degré fixé ; dès lors, l'électricité cesse

et les soupapes à eau reprennent la position normale à laquelle elles doivent se maintenir.

MM. Leroy et Durand ont donné à cet appareil une régularité absolue et ont apporté ainsi, dans l'industrie stéarique par distillation, un élément de sécurité qui a beaucoup de valeur.

§ 2. — Caractère de la fabrication française.

En France, l'industrie stéarique, comme on peut le remarquer par ce qui précède, touche à tous les procédés de fabrication connus; mais elle a une tendance à ne pas s'éloigner des procédés qui donnent la bougie la plus belle et la plus dure, nonobstant la différence du prix. En Angleterre, en Hollande et dans une partie de l'Allemagne, on est habitué à des bougies qui ne sauraient, malgré leur bas prix, convenir à la consommation française. Si, en France, l'exportation de ce produit a diminué autant qu'on l'a déjà constaté, c'est dans cette distinction qu'il faut en chercher l'une des causes, et, en effet, on peut remarquer que la décroissance de l'exportation chez nous date de l'époque où commence la substitution dans d'autres pays des bougies à bon marché obtenues de l'huile de palme, aux produits généralement plus durs et meilleurs que la France fournissait.

Nos fabriques n'ont pu suivre cette concurrence, surtout pour les bougies d'Anvers, d'Amsterdam, d'Angleterre, parce que le bas prix auquel il eût fallu descendre impliquait une fabrication considérable basée sur l'huile de palme, et ayant besoin, pour se soutenir, d'être aidée tout à la fois par une active exportation et par la consommation indigène; celle-ci fait défaut aux produits trop communs.

Néanmoins, l'industrie en France est trop vivace, trop intelligente, pour s'être laissé enlever le marché extérieur par les difficultés qui précèdent. En mélangeant du suif avec de l'huile de palme et distillant le tout ensemble, on obtient des matières assez dures pour satisfaire à l'exigence de la plupart des

consommateurs. Le grand obstacle est ailleurs : il est dans le meilleur marché des huiles de palme dans les susdits pays qu'en France, dans le meilleur marché des houilles, dans les meilleures conditions de navigation. Tant que le suif a été l'élément unique de la fabrication des bougies, la France n'a jamais craint la concurrence, attendu que cette matière se produit partout et que son prix est médiocrement influencé par les frais de navigation. Mais, dès que l'huile de palme, venant des climats lointains, put être appréciée comme matière première économique de la fabrication de l'acide stéarique à meilleur marché que le suif, alors naquirent les difficultés pour la France.

Afin d'encourager l'importation directe du Sénégal et de ses dépendances, les droits d'entrée chez nous sur les huiles de palme et de coco de cette provenance ont été supprimés, aussi bien par navires français que par navires étrangers. Un droit de 3 francs par 100 kilogrammes brut, plus une surtaxe d'affrétement de 2 fr. 20, ensemble 5 fr. 20, frappent ces huiles, quand elles proviennent des entrepôts étrangers ; soit 6 francs par 100 kilogrammes net.

En Angleterre, en Hollande, en Belgique, tout est exempt : graisses, suifs, huiles de palme et de coco, venant de n'importe quel pays. En France, ces huiles venant directement du Sénégal sont pareillement exemptes, d'où il semblerait que de ce chef la situation est égale. Ce serait une erreur. Le commerce d'importation de Saint-Louis ou de Gorée par navire français est dans un petit nombre de mains, obéissant à une seule pensée, qui a son siége à Marseille, celle de vendre l'huile de palme environ le même prix que celui auquel reviendrait cette huile achetée aux entrepôts d'Europe et transportée en France. Il suit de là que, pour le fabricant français, la matière première est au même prix que si elle était grevée d'un droit de 6 francs, tandis que, pour l'importateur, elle est réellement exempte, ce qui produit, à la charge de la colonie française du Sénégal, ce résultat

singulier d'augmenter en France le prix de l'huile de palme.

En France, au point de vue du fabricant de bougies, il vaudrait donc mieux que l'importation directe de l'huile de palme des côtes du Sénégal ne fût point protégée par le droit de 6 francs par 100 kilogammes net assis sur les provenances des entrepôts, puisque c'est ce dernier droit qu'il subit dans tous les cas, soit directement, soit indirectement, alors que le fabricant de Belgique, d'Angleterre, de Hollande achète au contraire ses huiles de palme sans avoir rien de pareil à payer, ni d'une façon ni d'une autre. ce qui constitue en sa faveur un avantage à lui seul suffisant, le meilleur marché de la houille y aidant encore, pour expliquer la décroissance regrettable de l'exportation de la bougie par les fabriques françaises.

Ce qui reste de cette exportation se rencontre principalement dans certaines fabriques qui avoisinent la Méditerranée. La maison Faulquier cadet et Cie, de Montpellier, avec ses excellentes bougies dures, obtenues par la saponification calcaire, qu'elle exporte dans les bassins de la Méditerranée, de la mer Noire et dans les Principautés Danubiennes, soutient la concurrence des fabriques belges, hollandaises et autrichiennes, et l'ancienne réputation acquise par les bougies françaises.

§ 3. — Pays étrangers.

Le développement signalé en France dans la consommation des bougies stéariques s'observe dans d'autres pays et dans une proportion remarquable. On a retrouvé, comme aux Expositions précédentes, des établissements de premier ordre : celui de la Compagnie Prices Patent Candle, à Londres; les fabriques hollandaises de Gouda et d'Amsterdam ; celle d'Anvers et celle dite d'Apollon, à Vienne, et il leur a été attribué les récompenses élevées, dues à leur importance et à leur grande notoriété. Dans l'exposition de beaucoup d'autres pays, le Jury a rencontré des fabriques bien organisées, bien dirigées, donnant des bougies excellen-

tes et fournissant la preuve que partout cet éclairage de luxe s'est fait une grande place dans la consommation publique.

A Stockholm, à Copenhague, à Christiania, des fabriques de bougies se sont élevées pour les besoins indigènes et elles fonctionnent avec une intelligence remarquable. Celle de M. Asp, à Copenhague, est digne, sous ce rapport, d'un éloge particulier.

Dans tous les pays allemands, l'industrie stéarique s'est beaucoup développée, tout en se trouvant en concurrence avec les bougies de parafine, dont la matière première s'extrait des schistes et des lignites qui sont, en Allemagne, exceptionnellement riches en cette matière, et de l'ozokérite ou cire minérale, dont la Gallicie et la Hongrie fournissent d'abondantes quantités.

L'industrie stéarique est également exploitée en Russie, où cependant elle n'est point encore parvenue au développement qui semblerait être en harmonie avec l'étendue des marchés qu'elle peut avoir à sa disposition. Là elle se trouve à la source de la plus grande production du suif, mais là aussi elle rencontre, contre l'écoulement de la bougie des habitudes plus tenaces qu'ailleurs et des difficultés de nature à comprimer l'industrie dans son développement.

Une usine à Varsovie, une à Galatz, une à Constantinople, témoignent de la vitalité de l'industrie stéarique partout où il y a des consommateurs et où le confortable est apprécié.

En Italie et en Espagne, des établissements recommandables poursuivent leur développement. Les frères Lanza, à Turin, se maintiennent à la tête de l'industrie des bougies stéariques dans leur pays ; d'autres usines bien montées fonctionnent à Milan, à Turin, à Venise, à Livourne, à Pise, à Naples et à Rome. En Espagne, M. Murga, de Madrid, et d'autres fabriques, celle de Saint-Sébastien notamment, sont en mesure d'alimenter de bons produits les marchés qui les entourent. Quant au Portugal, cette industrie peut difficilement s'y déve-

lopper, à cause de l'importation anglaise, hollandaise et belge, qui se disputent son littoral.

Cette industrie existe aussi dans le nouveau monde, aux États-Unis ; mais les renseignements que nous possédons à cet égard sont trop insuffisants pour nous permettre de rien spécifier en ce qui la concerne.

CHAPITRE II.

PARAFINE ET BOUGIES DE PARAFINE.

Parfaitement épurée et raffinée, la parafine est un corps nacré, transparent, d'une douce blancheur, sans odeur, fusible habituellement de 40 à 50° et propre à divers emplois, notamment à la fabrication des bougies diaphanes.

En Angleterre et en Allemagne, les bougies de parafine entrent en proportion assez notable dans l'éclairage domestique; mais en France, en dehors des bougies diaphanes dont la consommation est sans aucune espèce d'importance, ce produit n'a que des emplois secondaires et se place à l'étranger. Ce qui se consomme en France est employé dans l'acide stéarique, à raison de 5 à 10 pour 100 quand on veut, nonobstant l'augmentation de prix, en augmenter la transparence et en détruire l'excès de cristallisation. On l'emploie de même dans la cire blanche, pour obtenir tout à la fois un peu plus de transparence et un peu moins de cherté. On consomme aussi la parafine pour les allumettes d'un certain genre, pour la préparation des papiers photographiques, pour divers produits de la parfumerie et de la pharmacie, pour des apprêts d'étoffes à couleurs délicates, pour ceux des tulles et pour plusieurs autres menus emplois des arts industriels.

Ce charmant produit se ferait une certaine place dans l'éclairage en France, si la matière première, manquant parfois, n'en tenait le prix trop élevé. En France, le fabricant de pa-

rafine ne peut se procurer la matière parafinée que par les huiles lourdes de la distillation des schistes d'Autun, et en allant acheter en Angleterre les produits donnés par la distillation des tourbes, du boghead et du cannel coal, matières beaucoup plus riches en parafine que nos schistes français.

Cette situation, déjà difficile pour le fabricant français, l'est devenue davantage dans ces derniers temps, parce que l'introduction, de jour en jour plus considérable, des huiles de pétrole d'Amérique, en forçant la baisse des huiles de schiste, de boghead et de cannel coal, en a raréfié la fabrication.

La parafine fut découverte en 1830 par Reichenbach, chimiste allemand, dans les produits goudronneux de la distillation des bois. Quelques années plus tard, Selligues constata sa présence dans les huiles lourdes des schistes du bassin d'Autun, ce qui amena naturellement à la rechercher dans tous les produits similaires. Pendant les premières années de sa découverte, la parafine n'était guère connue que des savants et figurait seulement dans les collections des laboratoires; mais en 1846, la distillation des schistes, prenant en France un certain développement, offrit un aliment à la fabrication industrielle, et c'est alors que MM. Lajonkaire et Haussoulier entreprirent, dans une usine aux Batignolles, la fabrication de la parafine.

Par imitation, les Allemands songèrent à cette industrie, mieux placée chez eux à cause des riches dépôts de schiste et de lignite qu'ils ont sous la main.

En 1850, l'Angleterre à son tour en fit l'objet d'une exploitation; mais là elle devint vite importante, ayant, comparativement à la France, des éléments supérieurs de réussite dans les bogheads, le cannel coal et les tourbes, bien plus riches chez elle que les schistes d'Autun.

Néanmoins, c'est à la France, c'est aux procédés améliorés de la fabrication des successeurs de M. Lajonkaire, MM. Cognet, Maréchal et Cie, de Nanterre, près Paris, que cette industrie, depuis 1856, est redevable de ses progrès dans le raffinage,

procédés usités partout, et qui, en remplaçant l'imperfection des moyens antérieurs, ont permis d'obtenir des parafines de grande beauté.

On a tenu compte à M. Cognet des services par lui rendus à cette industrie, en lui décernant une des premières récompenses de ses travaux. Il faut, en effet, que ses produits soient bien beaux, et son exposition fournit la preuve de ce mérite, pour que, étant obligé de s'alimenter en Angleterre de sa matière première, ou tout au moins d'une notable partie, il ait encore, comme c'est le cas, l'Angleterre pour acheteur de la matière fabriquée.

De bien grandes fabriques fonctionnent dans ce dernier pays: celle de M. Ioung, à Bathgate (Écosse), est considérable : elle domine en importance toutes celles qui existent, et une médaille d'or lui a été décernée, justifiée en outre par ses huiles, d'une finesse remarquable. MM. I.-C. et I. Field, à Londres ; Ogleby et Cie, de la même ville, produisent aussi des quantités importantes de bougies de parafine d'un aspect extrêmement agréable ; mais, comme nous l'avons dit, ces bougies ne conviennent pas à la consommation française, parce qu'elles coulent plus aisément que la bougie stéarique.

Sous le rapport des matières premières parafineuses, l'Allemagne est mieux traitée encore que l'Angleterre, qui l'est déjà bien mieux que la France. En Autriche notamment, en Gallicie et en Hongrie, on trouve, en sus des schistes et des lignites riches en parafine, des gisements d'ozokérite, ou cire minérale, qui donne de 30 à 35 pour 100 de parafine raffinée d'une qualité supérieure quand elle est convenablement traitée.

L'Exposition présente des échantillons très-beaux de produits de la parafine allemande. En Autriche, MM. Wagenmann, Seybel et Cie, de Vienne, sont au premier rang. A Halle-sur-Saale, en Prusse, à Pesth, à Zeitz, à Mährisch-Ostrau, des établissements importants ont exposé des bougies de parafine de qualité appréciée et qui sont l'objet d'une grande consommation autour d'eux.

L'ozokérite, se rencontrant en Russie comme en Autriche, et jusque sur les bords de la mer Caspienne, pourra fournir un jour un aliment à l'industrie russe; mais jusqu'à présent elle n'y est que médiocrement exploitée, et les quelques bougies de parafine qu'on remarque dans la section russe prouvent suffisamment que cette matière ne tient encore qu'une place d'essai, sans doute destinée à ne pas aller plus loin, à cause du bon marché du suif, dont la Russie est le principal producteur.

SECTION V

PRODUITS DE L'INDUSTRIE DU CAOUTCHOUC ET DE LA GUTTA-PERCHA

PAR M. G. GÉRARD.

L'industrie du caoutchouc prend chaque année un développement plus grand, les débouchés sont plus considérables, les usines plus nombreuses, et par suite la concurrence très-redoutable. Le résultat d'un tel état de choses doit être naturellement une baisse sur le prix des objets vendus, et une amélioration dans leur fabrication et dans leur qualité. L'examen des produits exposés en donne une preuve évidente.

Grâce à l'emploi d'outils ingénieux et à l'économie judicieuse qui a permis d'employer avec avantage des substances rejetées jusqu'alors; grâce enfin à une fabrication soigneuse et attentive, on est arrivé à livrer des produits bons et bien faits à des prix qui doivent être estimés de 25 pour 100 au-dessous de ceux de 1862 ; et cependant la moyenne du prix des caoutchoucs bruts a été plutôt en augmentant.

CHAPITRE I.

MATIÈRES PREMIÈRES.

Les lieux de provenance du caoutchouc sont toujours ceux indiqués, en 1862, par M. Barral, dans son remarquable Rap-

port de l'Exposition universelle de Londres (1). Une seule espèce, vraiment nouvelle, est parvenue en Europe depuis cette époque : elle est originaire de Madagascar, sa qualité est bonne; mais de petites quantités ont seulement été expédiées, 10 à 15,000 kilogrammes, croyons-nous, et, malgré le bon accueil fait à cette nouvelle nature de caoutchouc, qui a été vendue 4 fr. 50, les envois n'ont pas continué et à peine en a-t-on vu, depuis la première expédition, quelques rares apparitions dans les ports.

Ce caoutchouc découle d'une espèce de liane qui couvre de très-grands espaces; on fauche tous les ans ou tous les deux ans les pousses nouvelles, qui ont, nous a-t-on dit, une certaine analogie avec celle du houblon ou de la vigne vierge ; on attache par poignée ces tiges par leur extrémité supérieure et on les suspend au-dessus d'un vase dans lequel vient se réunir le lait qui coule par la partie tranchée; on chauffe légèrement pour le faire coaguler, et l'on a pour résidu un caoutchouc ressemblant assez, comme aspect extérieur, à celui du gabon, et contenant une grande quantité d'eau emprisonnée et que l'on peut estimer à environ 30 pour 100 du poids de la masse. Ce caoutchouc, quand on le coupe, présente une section d'un blanc pur, plein d'œils remplis d'eau emprisonnée dans la masse au moment de sa coagulation. On sait, en effet, que 100 parties de lait de caoutchouc pur contiennent, en moyenne, 55 parties d'eau et 45 de caoutchouc proprement dit. Ce caoutchouc fraîchement coupé est, comme nous venons de le dire, d'un très-beau blanc intérieurement ; mais au bout de très-peu de temps d'exposition à l'air, cette tranche passe du blanc au rose bien prononcé ; il est le seul qui, dans les diverses natures de caoutchouc, présente ce singulier phénomène. Sa qualité est nerveuse et donne de bons produits après la vulcanisation. On rencontre néanmoins, dans le milieu de certains morceaux, quelques petites parties poisseuses, semblables à de la résine

(1) Volume XI, pages 149 à 153.

molle ; on trouve, du reste, souvent des petites parties semblables dans des blocs de caoutchouc de Java, et il est très-probable que c'est le produit de l'exsudation d'une liane ou plante analogue qui se trouve mélangée aux autres au moment de la récolte.

Depuis 1862, les prix se sont toujours maintenus, et les espèces les moins bonnes et les moins chères sont arrivées à une valeur très-peu inférieure à celle des belles gommes.

Le gabon, par exemple, qui, à cette époque, ne valait que 1 fr. 50 à 2 francs le kilogramme, est arrivé à 3 francs et 3 fr. 25 centimes ; ce qui, en ajoutant 35 pour 100 pour l'eau qu'il contient, remet cette espèce à plus de 4 francs. La raison de cette hausse de prix vient de ce que l'on est parvenu, en travaillant ce caoutchouc tout frais, à en obtenir d'assez bons produits. Si, au contraire, comme cela a eu lieu dans l'origine, on le laisse d'abord s'égoutter et sécher à l'air, une oxydation particulière se fait à la surface qui se décompose et coule comme de la mélasse. Mais en revanche, jusqu'à ce jour, on n'a pu le débarrasser complétement de cette odeur repoussante qui lui est particulière et qu'il conserve même après l'opération de la vulcanisation.

Une particularité très-extraordinaire de ce dernier caoutchouc est que son eau de composition, emprisonnée dans la masse au moment de sa coagulation, contient une substance sucrée cristallisable. Il y a sept à huit ans, ayant distillé à feu nu une assez forte partie de gabon, nous fûmes très-surpris de trouver dans le haut de l'appareil une agglomération de petits cristaux souillés d'huile essentielle de caoutchouc. M. Aimé Girard commença à étudier ce singulier corps ; mais, après purification leur nombre se trouva malheureusement trop petit pour pouvoir faire un travail complet ; nous avons pu, depuis, lui donner une grande quantité de cette eau ou jus intérieur ; il est parvenu à en retirer une masse assez importante de cristaux dont il a étudié avec soin les diverses propriétés.

Les caoutchoucs de Para, de Java, Carthagène, Madagascar,

Guayaquil, Guatémala et Gabon, sont les seules sortes généralement employées, qui présentent de véritables différences appréciables dans leur nature. Nous les avons rangées dans l'ordre que nous croyons leur appartenir au point de vue de la qualité comme matière première.

La gutta-percha est toujours tirée des Indes et des îles de la mer de Chine; seulement il semble que la qualité de la matière première se soit améliorée, en ce que l'importation est proportionnellement beaucoup plus grande en substance fibreuse qu'en produits à aspects résineux; les différences dans les qualités sont très-importantes au point de vue de la fabrication. Si la matière est fibreuse et coriace, l'on aura une grande présomption sinon la certitude d'obtenir un produit que l'action de l'air et de la lumière ne rendra pas cassant et friable; si, au contraire, la matière est grenue et d'une consistance un peu résineuse, les objets fabriqués avec elle deviendront cassants en très-peu de temps, et s'ils sont minces, ils pourront même se réduire en poudre sans le moindre effort; une odeur aigre et piquante annoncera cette détérioration.

Un produit qui avait figuré à l'Exposition de 1862 et auquel on avait donné le nom de Balata, n'a pas donné les résultats ou tout au moins le développement industriel et commercial espéré, car cette substance ne se trouve pas sur les marchés, et pas un seul produit fait avec elle ne figure à l'Exposition. On fondait cependant de grandes espérances sur son emploi dans la fabrication des câbles sous-marins destinés à la télégraphie. Si cette gomme Balata est employée, c'est probablement d'une manière non-désignée, ou bien en mélange non visible, soit avec le caoutchouc, soit avec la gutta-percha.

Cette substance tient le milieu entre ces deux dernières gommes-résines; elle a une certaine élasticité comme le caoutchouc, et elle est raide, nerveuse et facile à ramollir par l'action de la chaleur comme la gutta-percha; mais elle n'a pas l'inconvénient de se détériorer à l'air et à la lumière comme cette dernière, quand elle est de qualité médiocre; en un mot,

elle joue à peu près le rôle que remplit un mélange intime de gutta et de caoutchouc ; sa couleur est d'un brun rougeâtre.

D'autres substances analogues out été importées en assez grand nombre depuis plusieurs années, mais toutes, plus ou moins, se rapprochent de la nature de la gutta-percha résineuse; la plupart d'entre elles ont le défaut de s'oxyder à l'air, mais toutes se ramollissent et fondent à un degré inférieur à celui que supporte la gutta proprement dite. La vulcanisation ou la combinaison du soufre avec elles n'améliore pas leur qualité ; en effet, comme on le sait, le soufre ne peut se combiner qu'à une température supérieure à celle de sa fusion, 110 degrés ; or, l'expérience a indiqué 125 à 130 degrés comme minimum dans la pratique de cette opération ; à cette température le caoutchouc, s'il s'est légèrement ramolli, a conservé au moins sa nature propre de caoutchouc élastique que la combinaison du soufre vient modifier et améliorer avantageusement ; mais ces diverses gommes-résines fondent bien au-dessous de ce degré de chaleur, et sont, quand elles atteignent cette température, aussi liquides que le serait de la colophane chauffée au même point, mais elles perdent le nerf de leur nature première en devenant coulantes et poisseuses ; le soufre, en se combinant alors avec elles, les durcit, il est vrai, mais ne peut leur rendre cette certaine élasticité ou flexibilité qu'elles avaient avant la fusion, et le résultat obtenu est seulement une masse friable assez analogue à une résine ou à un brai sec ordinaire. Si même on mélange l'une d'elles à du caoutchouc, avec la quantité de soufre nécessaire pour la vulcanisation, le produit, qui, avant l'application de la chaleur, est assez raide et résistant, devient mou et sans aucun nerf, après avoir été chauffé.

Après cet aperçu des matières premières nouvelles, j'arrive aux machines et procédés, nouveaux pour la plupart, employés dans la fabrication ou le traitement du caoutchouc. On a pu les voir dans l'exposition de la classe 51.

CHAPITRE II.

OUTILS ET MACHINES.

Les caoutchoucs bruts ne contenant pas de corps étrangers, les poires du Para, par exemple, se vendaient, il y a dix et quinze ans, à un prix tout aussi élevé qu'aujourd'hui; en revanche, les qualités mélangées de sable, écorce, glaise, etc., étaient d'une valeur trois fois moindre ; un procédé simple et économique de nettoyage n'était pas encore trouvé. Maintenant, si l'on fait abstraction du poids des matières étrangères et d'une somme minime pour les frais de nettoyage, 8 à 10 centimes par kilogramme, on arrive à une égalité de prix à peu près constante entre les gommes brutes les plus pures et les gommes les plus mélangées.

Ce nettoyage s'opère de deux façons différentes.

Pile à papier. — Par le premier et ancien moyen, après avoir ramolli les blocs, plaques ou poires de gomme dans l'eau chaude, on les coupe en menus morceaux de 3 à 5 centimètres de côté, on les jette alors dans la machine bien connue appelée pile, servant à déchirer et mettre en pâte les chiffons pour la fabrication du papier. Cette machine se compose d'une grande cuve ovale dans un des petits diamètres de laquelle tourne un tambour garni à sa circonférence de lames fixées suivant sa longueur et parallèlement à son axe ; à cet endroit de la cuve le fond affecte une forme concave concentrique à l'axe du tambour et est aussi garnie de lames dans le sens de celles de celui-ci; les morceaux de caoutchouc entraînés par le courant d'eau que produit le mouvement de rotation du tambour viennent passer sous ce dernier et se trouvent déchirés entre les lames dont il est garni et celles qui sont fixées dans la partie concave du fond de la pile.

La majeure partie du sable, du bois, de la terre, etc., se trouve enlevée, mais le déchirement ne peut être assez complet pour pouvoir arriver à un bon nettoyage ; après ce premier passage à la pile on soumet le caoutchouc à l'action prolongée d'un bain alcalin de soude caustique dans le but d'agir sur le bois, l'écorce, etc., puis on recommence de nouveau l'opération du déchiquetage ; mais si le nettoyage s'est un peu amélioré, il ne peut jamais arriver à être parfait, car la machine est impuissante à réduire le caoutchouc en morceaux assez ténus pour espérer pouvoir dégager les très-petites impuretés qui s'y trouvent emprisonnées ; aussi l'usage en a-t-il été à peu près complétement abandonné pour faire place au déchiqueteur proprement dit. Cet outil n'est pas nouveau, puisque son invention et son installation ont été faites, il y a dix-sept ans environ, par MM. Aubert, Gérard et Cie, dans leur usine à Grenelle. De là, son usage s'est répandu dans les diverses fabriques, où il est généralement employé depuis dix à douze années ; cependant en raison de sa très-grande importance dans la fabrication, nous croyons devoir en faire brièvement la description.

Déchiqueteur. — Cet outil, qui a fonctionné tous les jours, classe 51, dans l'exposition de machines de MM. Aubert, Gérard et Cie, se compose d'une paire de cylindres marchant à inégale vitesse, l'un fait un tour, tandis que l'autre en fait trois. Le caoutchouc, qui a été préalablement coupé en menus morceaux et ramolli dans l'eau chaude, est mis entre ces cylindres serrés à fond, l'un contre l'autre ; il subit un étirage très-violent de la part du cylindre qui marche avec le plus de vitesse ; il en résulte une espèce de broyage qui produit de très-nombreux déchirements dans les morceaux de caoutchouc ; les corps étrangers sont alors facilement entraînés par l'eau qui coule constamment sur la partie supérieure des cylindres ; en passant quatre à cinq fois de suite le même caoutchouc dans l'appareil il finit par être déchiré et écrasé dans tous les sens et les moindres impuretés sont complétement extraites du caoutchouc le plus impur.

Ce caoutchouc, en même temps qu'il est soumis au frottement du glissement des surfaces des deux cylindres qui amènent son déchirement, reçoit de leur part une très-forte compression ; il en résulte que tous les très-petits morceaux provenant de ce déchirement se soudent entre eux par une de leurs parties et forment une espèce de toile ayant l'aspect d'une peau chagrinée qui serait percée d'une quantité infinie de petits trous. On étend sur des cordes ces toiles, et en raison de leur conformation, elles sèchent très-facilement. Ces toiles de caoutchouc déchiquetées ayant été bien séchées sont mises à l'étuve ou seulement dans un endroit chauffé de manière à rendre le caoutchouc plus souple et plus adhésif à sa surface.

Après cette opération, on le mettait généralement autrefois dans un appareil très-anciennement connu et appelé loup ou diable, sorte de pétrin décrit dans tous les ouvrages qui parlent de la fabrication du caoutchouc. On a récemment remplacé avantageusement le travail du pétrissage fait par le diable par celui de cylindres cannelés ; ce perfectionnement nous est venu d'Amérique.

Cylindres cannelés. — Sur un bâtis en fonte très-solide sont montés deux cylindres en fonte : la table du premier est unie; dans celle du second on a creusé sur toute sa circonférence et parallèlement à son axe, des cannelures d'une profondeur d'environ 15 millimètres sur une largeur de 30 ; les angles que leurs bords forment avec la table du cylindre ne sont pas égaux, l'un est obtus, tandis que l'autre est aigu ; c'est celui-ci qui pendant la marche de l'outil arrive le premier au contact du cylindre lisse.

Les deux cylindres sont creux et peuvent être chauffés par une injection de vapeur. Ils marchent avec une vitesse de deux tours pour le cylindre cannelé et un tour pour celui à table unie ; quand on veut bloquer ou travailler les toiles de caoutchouc déchiquetées, ainsi qu'on l'a décrit ci-dessus, on chauffe d'abord les cylindres, puis on met entre eux,

peu à peu, la quantité de toile que l'outil peut travailler, 15 kilogrammes pour un outil ordinaire.

On serre progressivement les cylindres, de façon à ne laisser entre eux qu'une distance de quelques millimètres ; la gomme est donc forcée d'entrer constamment dans les cannelures qui viennent se présenter successivement devant la table du cylindre uni, et est en même temps fortement entraînée par l'angle aigu de la cannelure qui vient l'accrocher ; il en résulte un pétrissage continuellement répété qui, au bout de très-peu de temps, rend la masse de caoutchouc très-homogène. Le travail est plus rapide et beaucoup mieux fait que par l'ancien diable, qui avait, en outre, le grand inconvénient de produire au centre du pain en travail une élévation de température souvent considérable et préjudiciable à la qualité de la matière ; on comprend que l'espèce de galette travaillée par ces cylindres, autour desquels elle est entraînée, conserve toujours une chaleur égale dans sa masse.

Mélangeurs. — La gomme ainsi préparée est livrée au mélangeur proprement dit, dont on a vu un spécimen travailler à l'exposition de MM. Guibal et Cie ; c'est un outil en tout semblable à notre déchiqueteur, à cette différence près que les cylindres sont creux et chauffés par une injection de vapeur. Le caoutchouc, légèrement ramolli par la chaleur et le travail des cylindres, devient un peu pâteux et n'est plus alors réduit en petits morceaux, comme quand il passe à froid et est arrosé d'eau dans les déchiqueteurs ; il se trouve au contraire mollement étiré et supporte une espèce de broyage dans le genre de celui qu'on applique aux couleurs dans leur préparation pour la peinture. On profite de ce ramollissement du caoutchouc pour y introduire le soufre, soit seul, soit additionné des diverses substances nécessaires pour obtenir un caoutchouc vulcanisé, plus ou moins résistant. Il suffit de jeter le soufre sur le pain de caoutchouc pendant qu'il tourne dans ces cylin-

dres mélangeurs, l'incorporation se fait très-facilement et d'une façon très-égale.

Laminage. — Enfin cette gomme travaillée et mélangée, est soumise à l'action d'un laminoir chauffé, et tirée en feuilles ; c'est au moyen de ces feuilles que sont confectionnés presque tous les objets que comporte l'industrie du caoutchouc.

MM. Guibal et Cie avaient exposé une calandre-laminoir servant à la fabrication de ces feuilles.

CHAPITRE III.

FABRICATIONS SPÉCIALES.

Presse à vulcaniser et fabrication des courroies. — En 1862, l'usage des courroies en caoutchouc commençait à se répandre en Angleterre, et l'on en voyait déjà un grand nombre fonctionner sur les machines exposées ; ce sont les Américains qui ont donné la vogue à ce produit en modifiant le mode de vulcanisation.

Les courroies de caoutchouc (d'une fabrication antérieure à cette époque) avaient été essayées depuis bien longtemps, mais l'expérience avait démontré qu'elles étaient très-inférieures au cuir. Ces courroies sont, comme on le sait, formées de toiles de coton ou de chanvre, enduites de caoutchouc et collées de la manière la plus intime les unes sur les autres jusqu'à épaisseur voulue ; pour plus de solidité, on cousait même ensemble toutes ces différentes toiles une fois collées. Jusqu'à ce point de la fabrication, rien n'est changé pour ainsi dire et l'on agit à peu près de la même manière ; mais le procédé employé pour la vulcanisation est tout autre, et de là seul provient la bonté du produit nouveau.

Après la confection proprement dite de la courroie, on l'enroulait le plus fortement possible sur elle-même autour

d'un tambour en tôle, et, après avoir placé le tout dans une chaudière, on le soumettait à l'action de la vapeur pour opérer la vulcanisation ; il résultait de graves inconvénients de cette façon d'opérer : la pression tendait à faire pénétrer la vapeur dans l'intérieur de la courroie, ce qui empêchait l'adhérence des toiles ; la capillarité de son côté faisait pomper l'humidité par chacun des fils des tissus, et il en résultait que le caoutchouc lui-même ne se collait, au moment de la vulcanisation, que très-imparfaitement sur cette toile humide. L'on conçoit que dans ces conditions la courroie ne présentait pas d'homogénéité dans ses différentes parties et ne résistait que peu de temps aux efforts du travail qu'elle avait à supporter. Le procédé actuel de vulcanisation a changé tout à fait la nature de la courroie ; ses diverses parties ne forment plus maintenant en quelque sorte qu'un seul corps. Cette vulcanisation se fait par la chaleur sèche au moyen de presses très-puissantes chauffées par un courant de vapeur ; un manomètre indique sa tension et, par suite, la chaleur qu'elles peuvent communiquer au contact. C'est sous ces presses qu'on place les moules en fer ou fonte de fer, dans lesquels les courroies doivent être vulcanisées.

Elles sont formées de deux grandes tables en fonte, à double fond, garnies de très-fortes nervures pour empêcher toute flexion ; elles ont toutes les deux une de leur surface parfaitement dressée à la raboteuse. L'une de ces tables est fixée solidement sur le sol, sa partie rabotée en dessus, elle est reliée à des colonnes et châssis, qui servent à soutenir les écrous, vis et autres pièces du système destiné à faire lever et descendre l'autre table, qui se trouve placée, ayant sa partie rabotée en dessous, exactement au-dessus de la première table scellée au sol.

Voici quelques renseignements sur les dimensions et forces des presses à vulcaniser, employées dans les fabriques de MM. Aubert, Gérard et Cie, et servant à faire des tapis, courroies, plaques lisses, etc. Longueur des tables 3^m^50, lar-

geur, 1m20, hauteur ou épaisseur 70 centimètres, pression facilement obtenue sans flexion aucune 700,000 kilogrammes. Cette maison occupe journellement dans ses deux usines six grandes presses et trois petites.

L'installation exceptionnelle de ces presses comme force, permet d'obtenir des creux et des reliefs considérables dans leur fabrication de tapis; dans la vulcanisation des courroies, ainsi que je vais l'expliquer, elles font pénétrer le caoutchouc avec la plus grande énergie dans les moindres interstices de la toile.

Pour rendre plus claire l'explication et la description des moules en fer ou fonte de fer, nous supposerons que l'on ait à vulcaniser une courroie de 100 millimètres de largeur sur 10 millimètres d'épaisseur : on prendra pour faire le moule une bande de fer d'une longueur appropriée à la presse à vulcaniser (trois mètres sont une longueur ordinaire) et d'une épaisseur de 26 millimètres, sa largeur extérieure sera de 140 millimètres. On la creusera dans le sens de sa longueur au moyen de la machine à raboter, sur une largeur de 100 millimètres et une profondeur de 15 millimètres; il restera donc de chaque côté deux rebords de 20 millimètres de largeur, ce qui donnera la partie creuse du moule dans laquelle on mettra la courroie préparée comme il est dit plus haut : pour opérer la pression on aura une bande de fer rabotée avec soin, d'une longueur égale au moule creux, une largeur de 100 millimètres et une épaisseur de 20 millimètres; on placera cette bande sur la courroie, elle entrera par conséquent dans le moule creux et sera maintenue par les deux joues de ce dernier; on placera alors le tout sur le plateau inférieur de la presse, et l'on fera descendre la partie supérieure, de façon à exercer une pression très-énergique. L'on comprend facilement que la plaque du moule viendra alors comprimer fortement la courroie et en rapprochera toutes les parties de la façon la plus intime. La chaleur donnée aux deux plateaux par l'injection de vapeur viendra se communiquer d'abord au

moule, puis à la courroie et amènera la vulcanisation de cette dernière. Cette première opération terminée, on relèvera le plateau de la presse, on enlèvera la bande de fer formant la partie supérieure du moule, puis on sortira la portion de la courroie vulcanisée, on tirera sur cette dernière et on replacera dans le moule les trois mètres suivants non vulcanisés, en laissant dans le bout du moule quelques centimètres de l'extrémité de la première partie vulcanisée, pour que le point de jonction des deux vulcanisations soit dissimulé, et l'on recommencera l'opération précédente. On peut donc faire par ce moyen des courroies d'une longueur illimitée; quant à leur qualité, elle est infiniment supérieure à celle des anciennes courroies vulcanisées à la chaudière. En effet, il ne peut plus y avoir trace d'humidité dans les fils de la toile, puisqu'ils ne sont plus en contact avec la vapeur, et la pression considérable à laquelle ils sont soumis dans le moule au moment de la vulcanisation, leur donne une homogénéité impossible à obtenir par l'ancien mode de vulcanisation.

Ces courroies ont de grands avantages sur celles en cuir. Elles sont toujours droites et ne font jamais le serpent comme ces dernières, quelle que soit la tension qu'elles aient à supporter. Leur résistance à la traction éprouvée au dynamomètre est, à section égale, supérieure à celle du cuir; elles sont insensibles aux variations de l'atmosphère, sécheresse et humidité, et, une fois tendues à leur point, elles ne s'allongent pas indéfiniment comme le cuir; enfin, et c'est en partie le point important, elles sont moins chères que celui-ci et durent plus longtemps; cette différence est surtout très-sensible pour les très-fortes courroies ayant à transmettre de puissants efforts.

MM. Aubert, Gérard et Cie ont joint à leur exposition, section des machines, une petite presse avec les accessoires nécessaires à la fabrication des courroies.

Semelles en caoutchouc imitant le cuir. — Les semelles en

caoutchouc doivent, nous le croyons, occuper la première place parmi les produits nouveaux, car il est assez probable qu'elles sont appelées, dans un avenir très-prochain, à remplacer en grande partie les semelles de cuir. Elles ont, en effet, sur ces dernières de nombreux avantages : une durée plus grande, une complète imperméabilité, un prix de revient moindre, et pour les semelles épaisses surtout, une solidité qu'il est impossible au cuir d'atteindre, puisque ces dernières sont toujours obtenues par la réunion de plusieurs morceaux, tandis que celles de caoutchouc, y compris le talon, sont faites d'une seule et unique matière complétement homogène. La dureté et la résistance de leur composition sont analogues à celle du cuir, avec lequel on peut les confondre au premier aperçu ; elles peuvent être clouées, cousues et vissées comme le cuir ; elles ont certains avantages particuliers qui sont propres à leur nature : en raison du peu de conductibilité du caoutchouc pour la chaleur, elles empêchent le froid du sol de se communiquer à la plante des pieds; si l'on fait l'expérience comparativement avec une semelle de cuir de même épaisseur, on est surpris de la différence, et si le temps est pluvieux cette différence devient alors tout à fait extraordinaire; le cuir s'imprégnant d'humidité devient d'autant meilleur conducteur et le froid de la terre arrive d'autant plus vite aux pieds; d'un autre côté, elles peuvent supporter une application de chaleur assez forte sans la moindre détérioration. Le cuir soumis à une température dépassant 100 degrés se racornit, se durcit, se casse, en un mot est brûlé ; la semelle de caoutchouc supporte jusqu'à 180 degrés de chaleur sans aucune altération; cette propriété lui assure encore une durée plus grande qu'aux semelles de cuir, car combien de ces dernières sont mises hors de service pour avoir été, dans les temps froids, présentées sans précaution devant un feu un peu vif!

La masse qui les compose est formée de caoutchouc mélangé de matières filamenteuses pour lui donner moins d'élas-

moule, puis à la courroie et amènera la vulcanisation de cette dernière. Cette première opération terminée, on relèvera le plateau de la presse, on enlèvera la bande de fer formant la partie supérieure du moule, puis on sortira la portion de la courroie vulcanisée, on tirera sur cette dernière et on replacera dans le moule les trois mètres suivants non vulcanisés, en laissant dans le bout du moule quelques centimètres de l'extrémité de la première partie vulcanisée, pour que le point de jonction des deux vulcanisations soit dissimulé, et l'on recommencera l'opération précédente. On peut donc faire par ce moyen des courroies d'une longueur illimitée; quant à leur qualité, elle est infiniment supérieure à celle des anciennes courroies vulcanisées à la chaudière. En effet, il ne peut plus y avoir trace d'humidité dans les fils de la toile, puisqu'ils ne sont plus en contact avec la vapeur, et la pression considérable à laquelle ils sont soumis dans le moule au moment de la vulcanisation, leur donne une homogénéité impossible à obtenir par l'ancien mode de vulcanisation.

Ces courroies ont de grands avantages sur celles en cuir. Elles sont toujours droites et ne font jamais le serpent comme ces dernières, quelle que soit la tension qu'elles aient à supporter. Leur résistance à la traction éprouvée au dynamomètre est, à section égale, supérieure à celle du cuir; elles sont insensibles aux variations de l'atmosphère, sécheresse et humidité, et, une fois tendues à leur point, elles ne s'allongent pas indéfiniment comme le cuir; enfin, et c'est en partie le point important, elles sont moins chères que celui-ci et durent plus longtemps ; cette différence est surtout très-sensible pour les très-fortes courroies ayant à transmettre de puissants efforts.

MM. Aubert, Gérard et Cie ont joint à leur exposition, section des machines, une petite presse avec les accessoires nécessaires à la fabrication des courroies.

Semelles en caoutchouc imitant le cuir. — Les semelles en

caoutchouc doivent, nous le croyons, occuper la première place parmi les produits nouveaux, car il est assez probable qu'elles sont appelées, dans un avenir très-prochain, à remplacer en grande partie les semelles de cuir. Elles ont, en effet, sur ces dernières de nombreux avantages : une durée plus grande, une complète imperméabilité, un prix de revient moindre, et pour les semelles épaisses surtout, une solidité qu'il est impossible au cuir d'atteindre, puisque ces dernières sont toujours obtenues par la réunion de plusieurs morceaux, tandis que celles de caoutchouc, y compris le talon, sont faites d'une seule et unique matière complétement homogène. La dureté et la résistance de leur composition sont analogues à celle du cuir, avec lequel on peut les confondre au premier aperçu ; elles peuvent être clouées, cousues et vissées comme le cuir ; elles ont certains avantages particuliers qui sont propres à leur nature : en raison du peu de conductibilité du caoutchouc pour la chaleur, elles empêchent le froid du sol de se communiquer à la plante des pieds; si l'on fait l'expérience comparativement avec une semelle de cuir de même épaisseur, on est surpris de la différence, et si le temps est pluvieux cette différence devient alors tout à fait extraordinaire; le cuir s'imprégnant d'humidité devient d'autant meilleur conducteur et le froid de la terre arrive d'autant plus vite aux pieds; d'un autre côté, elles peuvent supporter une application de chaleur assez forte sans la moindre détérioration. Le cuir soumis à une température dépassant 100 degrés se racornit, se durcit, se casse, en un mot est brûlé ; la semelle de caoutchouc supporte jusqu'à 180 degrés de chaleur sans aucune altération ; cette propriété lui assure encore une durée plus grande qu'aux semelles de cuir, car combien de ces dernières sont mises hors de service pour avoir été, dans les temps froids, présentées sans précaution devant un feu un peu vif !

La masse qui les compose est formée de caoutchouc mélangé de matières filamenteuses pour lui donner moins d'élas-

ticité et plus de tenacité, et d'une quantité plus ou moins grande de soufre, suivant que l'on désire obtenir, après la vulcanisation, une semelle plus ou moins dure. La fabrication proprement dite est assez simple. Le mélange du caoutchouc et des diverses substances étant fait à l'aide des cylindres mélangeurs en usage, on le tire en feuille sans fin d'environ un millimètre d'épaisseur entre des cylindres lamineurs chauffés. Cette feuille est alors coupée en grands carrés ayant pour dimension la largeur initiale de la feuille. Ces carrés sont posés les uns sur les autres jusqu'à épaisseur voulue pour le genre de semelles ; seulement les feuilles paires 2, 4, 6, etc., sont placées dans le sens du laminage, tandis que les feuilles impaires le sont en travers. En voici le motif : lors du laminage, la masse du pain de caoutchouc mélangé se trouve entraînée très-fortement par l'adhésion qu'elle contracte avec les surfaces des deux cylindres ; mais, comme en raison du rapprochement de ces derniers, une très-faible partie passe au moment du laminage, la presque totalité se trouve donc constamment repoussée en arrière ; il en résulte que toutes les substances fibreuses et filamenteuses qui nagent en quelque sorte dans cette masse constamment étirée dans le même sens, arrivent elles-mêmes à se trouver placées parallèlement les unes aux autres, leur axe étant naturellement tourné dans la direction du laminage. Si donc on ne croisait pas ces feuilles, de manière à croiser aussi les matières fibreuses, on obtiendrait une semelle d'une nature inégale, très-raide dans un sens et facile à plier dans l'autre.

Ces différentes feuilles ayant été superposées jusqu'à ce ce qu'elles soient arrivées à donner l'épaisseur voulue pour le genre des semelles que l'on veut produire, on les découpe au moyen d'emporte-pièces de grandeurs variées ; on obtient ainsi une semelle plate sans talon et d'une égale épaisseur dans toutes ses parties. Un talon est aussi découpé au moyen d'un emporte-pièces et collé à l'aide d'un peu de dissolution; on a ainsi des semelles garnies de leurs talons, mais d'une

forme assez grossière; un morceau de très-forte toile est généralement appliqué sur leur partie intérieure; on augmente par ce moyen la solidité de la couture ou du vissage, surtout pour les semelles minces. En cet état, on les place sur des tables en fer chauffées par une injection de vapeur, afin de les ramollir et de faciliter l'opération du moulage. Les moules sont en fonte de fer et formés de deux pièces principales qui s'appliquent exactement l'une sur l'autre; ils sont travaillés et polis avec soin, de façon à donner à la semelle une forme aussi parfaite que possible. Après les avoir fait chauffer de leur côté sur les tables à vapeur, on place dans leur intérieur la semelle ramollie, puis on les serre peu à peu au moyen de plaques boulonnées jusqu'à ce que leurs deux parties arrivent à se joindre; l'excédant de matière donné à la semelle pour faciliter un bon moulage, sort peu à peu entre le joint des moules pendant le serrage gradué qu'on leur fait subir. Ces derniers sont alors enfermés dans une chaudière et chauffés, au moyen d'une introduction de vapeur, à 3 atmosphères de pression pendant une heure et demie. Après cette opération, qui constitue la vulcanisation, on retire les semelles, qui n'ont plus besoin que d'être légèrement ébarbées au bord qui correspond au joint du moule.

MM. Aubert, Gérard et Cie, inventeurs de ce nouveau produit breveté, sont en mesure de fabriquer dans leur usine de Paris environ deux mille paires de ces semelles par jour, et dans celle de Harbourg (Prusse) huit mille paires; leur installation leur permettra, si le besoin l'exige, de doubler cette production.

Les essais déjà nombreux ont démontré de la manière la plus positive l'excellence de cette nouvelle application du caoutchouc. On a vu dans la classe 51, section des machines, à leur exposition, tout le matériel propre à cette fabrication, consistant en moules, presses, table à vapeur et chaudière à vulcaniser.

Machines à couper les feuilles de caoutchouc en fils non séparés de leurs deux extrémités. — On a pu voir marcher, classe 51, à l'exposition de MM. Aubert, Gérard et Cie, une machine coupant en fils une feuille de caoutchouc sans séparer ces fils à ses deux extrémités. Cette machine se compose d'un arbre en fer ou acier monté sur pointe et pouvant faire 2,000 tours par minute; sur cet arbre sont enfilées des lames circulaires en acier ayant un diamètre extérieur de 70 millimètres et une épaisseur de 1/10e de millimètre; ces lames sont séparées par des rondelles ou entrelames dont l'épaisseur varie suivant la grosseur des fils à couper, et dont le diamètre est de 5 à 10 millimètres plus petit que celui des lames minces tranchantes; tout cet ensemble de lames et entrelames est vigoureusement serré au moyen d'un écrou ajusté sur le bout de l'arbre qui est fileté. Au-dessous de l'arbre porte-lame, parallèlement à lui et touchant à la circonférence des lames, se trouve un petit cylindre dont la surface est garnie de caoutchouc demi-dur ou d'étain; il est ajusté de façon à pouvoir s'éloigner de quelques millimètres de l'arbre porte-lame et s'en rapprocher assez pour toucher le bord des lames. En éloignant ce cylindre des lames on peut glisser l'extrémité de la feuille de caoutchouc, si l'on fait alors tourner ces lames, et qu'ensuite on rapproche le petit cylindre jusqu'à ce qu'il vienne en contact de ces dernières, la feuille de caoutchouc qui se trouve entre deux sera coupée nécessairement en autant de fils qu'il y aura de lames; si, par un système d'entraînement, trop long à détailler dans cette rapide description, on fait avancer cette feuille de caoutchouc, il en résultera que la coupure se continuera dans la longueur, en formant des fils de la plus grande régularité et dont le parallélisme sera parfait. Enfin quelques centimètres avant le bout de la feuille, si on éloigne tout à coup le petit cylindre, la feuille cessera d'être coupée et formera une lisière ou chef qui tiendra tous les fils réunis par leur extrémité; cette propriété est précieuse pour les tisseurs qui trouvent ainsi, sans

perte, des chaînes toutes faites avec des fils d'une grande régularité. Cette machine, en plus de cette propriété remarquable de couper des fils non séparés à leurs extrémités, fait dans le même espace de temps, un travail égal à celui de douze machines à couper anglaises. C'est donc encore une grande économie dans le travail.

Obturateurs pour les fusils Chassepot. — Une application toute nouvelle et pleine d'actualité est celle du caoutchouc à l'obturation des nouveaux fusils de guerre se chargeant par la culasse et auxquels M. Chassepot a donné son nom. Le fusil à aiguille prussien dont on a tant parlé, souvent sans le connaître, ne possède qu'une fermeture très-imparfaite : sans avoir l'intention d'entrer dans la description de ces armes, je crois utile d'indiquer brièvement le principe de la fermeture de leur culasse pour faire comprendre l'importance du rôle que joue le caoutchouc dans nos nouvelles armes. Dans le fusil prussien, la partie légèrement conique qui termine son verrou mobile portant l'aiguille, vient seulement s'appuyer sur le bas du canon ajusté aussi d'une façon légèrement conique, il est maintenu dans cette position par une poignée qui vient faire embrayage en entrant dans une encoche ménagée dans le canon. Ce mode d'obturation, quelque soin qu'on puisse avoir mis dans son exécution première, devient illusoire quand l'arme a tiré un certain nombre de coups ; en effet, l'énorme effort de recul que chaque explosion de la poudre applique au verrou vient donner du jeu à cette pièce de fermeture, à tel point qu'au bout d'un certain temps il n'est plus possible au soldat prussien de tirer en mettant le fusil à l'épaule, il se brûlerait infailliblement la figure.

Dans le fusil Chassepot, le verrou dont l'extrémité est garnie d'une petite rondelle en caoutchouc appelée obturateur, entre librement dans l'intérieur de la culasse du canon ; au moment de la détonation, l'expansion de la poudre vient faire pression et sur la balle qu'elle doit chasser, et sur la rondelle

de caoutchouc qu'elle tend à aplatir. En s'aplatissant, cette rondelle doit nécessairement augmenter de diamètre, mais comme elle se trouve dans l'intérieur du canon, elle ne peut le faire que d'une manière presque insensible, car elle rencontre immédiatement la paroi intérieure de ce dernier contre laquelle elle est appuyée avec une force si grande qu'elle empêche l'échappement de la moindre trace de gaz.

Après de nombreux essais, MM. Aubert, Gérard et Cie sont arrivés à faire des rondelles obturateurs remplissant complétement le but cherché, c'est-à-dire pouvant tirer deux mille coups sans détérioration sensible et empêchant toute déperdition de gaz; pour obtenir ce résultat, ils ont composé la petite rondelle de cinq couches de caoutchouc différentes : la première et la cinquième, formant le dessus et le dessous, placées suivant un plan perpendiculaire à son axe, sont faites en caoutchouc, d'une dureté presque égale à celle de la baleine, l'épaisseur de chacune d'elles est d'un millimètre, la seconde et la quatrième ont également 1 millimètre d'épaisseur et une dureté moindre qui est semblable à celle d'un cuir un peu ferme; la troisième couche enfin, celle qui occupe le centre, a 6 millimètres d'épaisseur et est formée par un caoutchouc souple, mais cependant très-nerveux et résistant.

Les différentes duretés sont obtenues par une quantité de soufre plus ou moins grande mélangée au caoutchouc, mais il faut, bien entendu, appliquer une chaleur assez forte pour obtenir la vulcanisation, et par suite le durcissement. Or, il arrive qu'au moment où la chaleur commence à faire fondre le soufre mélangé au caoutchouc, un échange se fait entre les surfaces en contact des différentes couches, celle qui en contient le plus en cède une partie à celle qui en a moins, et il en résulte qu'aucune ligne de démarcation ne peut se voir ni avoir lieu entre ces différentes couches, une fois l'opération de la vulcanisation terminée. L'obturateur est donc une petite rondelle d'une seule et même nature, devenant progressivement plus dure vers ses deux extrémités.

Cette progression de résistance du caoutchouc fait que, lors de l'inflammation de la poudre et de l'écrasement de l'obturateur, son application se fait graduellement contre la paroi intérieure du canon sans crainte de déchirure sur les angles, et sans redouter le contact du feu qui, s'il agissait sur la partie souple, la brûlerait et la fondrait légèrement. Le mélange et la composition spéciale n'ont, du reste, été obtenus qu'après de nombreux essais.

Des machines très-ingénieuses faites par MM. Aubert, Gérard et Cie, découpent, tournent et polissent ces petites rondelles avec une régularité tellement parfaite, que sur des livraisons montant à ce jour à plus de 900,000, pas une n'a été refusée par l'administration de la guerre dont les industriels sont les seuls fournisseurs. Or, on saura que chacune de ces rondelles ne doit pas varier d'un dixième de millimètre sur les quatre dimensions qui sont imposées.

Moulages. — Comme nouveauté, deux choses remarquables ont vivement attiré l'attention des nombreux visiteurs de l'Exposition : ce sont d'abord les moulages en caoutchouc durci d'objets d'arts, médailles, nature morte ou vivante, qui reproduisent avec la finesse et la netteté la plus remarquable les moindres détails du modèle ; ensuite, la fabrication en caoutchouc durci, imitant le jaspe et les marbres les plus variés, d'objets de toutes formes et de très-grandes dimensions, pouvant s'appliquer à l'art décoratif, soit extérieurement, soit intérieurement.

Nous commencerons par quelques explications sur l'opération du moulage proprement dit.

L'objet que l'on veut reproduire est moulé en plâtre de façon à obtenir un creux dit, en terme de moulage, creux perdu. Ce moule, comme on le sait, est toujours d'une excessive finesse de détail, et, si l'épreuve faite dans ce creux par le coulage du plâtre ou d'autres matières, ne représente pas toutes les délicatesses premières du modèle, c'est que l'huile et le

savon employés pour empêcher l'adhérence, empâtent ces détails qui, de plus, sont encore altérés par le frottement du pinceau qui sert à étendre le corps gras. Cet inconvénient n'existe pas pour la reproduction à l'aide du caoutchouc.

Le moule en plâtre étant bien séché à l'étuve, on applique à la surface intérieure une très-légère couche liquide de caoutchouc dissous dans le sulfure de carbone, et contenant, en même temps que le soufre nécessaire pour son durcissement lors de l'opération de la vulcanisation, les substances colorantes destinées à donner la nuance voulue à l'objet reproduit. Cette première couche une fois sèche, ce qui a lieu au bout d'une heure ou deux, on donne une seconde couche avec une dissolution contenant moins de dissolvant et étant par conséquent moins claire; on laisse sécher et l'on continue ainsi jusqu'à ce que l'épaisseur de ces différentes couches soit jugée suffisante. Le moule garni de son caoutchouc est alors mis dans une chaudière et soumis à l'action de la vapeur, sous une pression de quatre atmosphères, pendant huit ou dix heures. Le caoutchouc se vulcanise et devient complétement dur, résistant, analogue à la corne ou à l'ivoire, ayant de plus, comme on sait, l'avantage de ne pas être sensible à l'action de l'humidité. Au sortir de la chaudière, on trempe le tout dans l'eau, puis on enlève le plâtre et on nettoie la surface de l'objet avec une brosse mouillée très-dure.

Des reproductions de médailles, d'objets artistiques divers, des mains moulées sur nature, une femme couchée vue de dos et moulée d'une seule pièce, ont été remarquées avec le plus vif intérêt dans les expositions de MM. Aubert, Gérard et Cie; ces différentes pièces ont, par leur finesse d'exécution vraiment extraordinaire, montré le parti que l'on peut tirer de cette curieuse et remarquable invention. La société d'ethnographie se propose de faire exécuter par ces fabricants les divers types de races humaines, de façon à pouvoir posséder des spécimens d'une extrême délicatesse.

Les grandes pièces et objets divers en caoutchouc durci, de

couleurs variées et mélangées, sont aussi une des nouveautés remarquables.

C'est encore à la maison Aubert, Gérard et Cie, que l'industrie du caoutchouc en est redevable. On a pu voir, dans l'exposition de leur usine de Harbourg, section prussienne, des spécimens très-beaux et très-nouveaux de ce genre de fabrication : des colonnes de 3m50 de hauteur, des corniches, plinthes, cymaises, tables, etc, soutiennent la charpente de la vitrine; elles sont ornées de moulures très-fines et délicates, leur surface, d'un très-beau poli, offre l'aspect d'un marbre à fond rougeâtre. Des bornes de grandes dimensions, reliées par de grosses chaînes, également en caoutchouc durci, placées sur le devant de cette grande et curieuse vitrine, montrent de beaux spécimens de cette nouvelle application. Un très-grand vase, imitant d'une façon extraordinaire le jaspe sanguin, est l'objet le plus remarquable parmi ces différentes grosses pièces; le diamètre de la vasque a plus de 1 mètre et la hauteur est de 1m20. La série complète des souverains français, depuis Pharamond jusqu'à Napoléon III, a été moulée en caoutchouc sur la collection des médailles de la monnaie, et toutes ces reproductions, d'une grande finesse d'exécution, ont été incrustées, soit dans un champ se trouvant un peu au-dessous du bord de la vasque, soit autour de la partie supérieure du pied.

Toutes ces pièces sont creuses et varient d'épaisseur proportionnellement à leur grandeur; les bornes et colonnes ont de 20 à 30 millimètres d'épaisseur. Elles sont obtenues dans des moules creux, à l'aide de carbonate d'ammoniaque, ainsi que cela se pratique dans la fabrication des ballons.

CHAPITRE IV.

PRODUITS DIVERS EXPOSÉS.

Parmi les fabricants français, on distingue la maison Aubert,

Gérard et Cie, qui, seule dans l'Exposition, a présenté des produits nouveaux. Nous en avons déjà parlé précédemment, il suffit de rappeler ses semelles, ses moulages et grandes pièces de durci sur découpage de fil en chaîne, et ses obturateurs réunissant le caoutchouc souple au durci. On voit encore dans leur vitrine une application nouvelle, l'emploi du collodion, servant à recouvrir les fils métalliques conducteurs destinés à la télégraphie, et remplaçant avantageusement, sous certains rapports, l'emploi de la soie, de la gutta-percha ou du caoutchouc. Cet enduit, d'une très-grande souplesse, possède une propriété isolante complète; un fil recouvert d'une couche de 1/40e de millimètre peut être impunément plongé dans de l'eau acidulée par 10 pour 100 d'acide sulfurique sans laisser passer la moindre trace du courant; mais en revanche il laisse passer le courant d'induction comme le ferait un fil non couvert. Il a le grand avantage de ne pas devenir cassant ou poisseux, et de pouvoir supporter l'action de l'air et de la lumière sans altération. On a pu en juger par les échantillons exposés; leur fabrication remonte à deux ans, et depuis plus d'une année, ils étaient placés en montre au grand jour dans les magasins. Ses autres produits sont, pour la qualité et la confection, semblables à ceux des autres maisons importantes, qui, toutes, ont exposé des produits fort beaux; on doit cependant remarquer, dans son exposition, des plaques de caoutchouc parfaitement lisses des deux côtés, de 3m50 de longueur sur 1m10 de largeur et 30 à 40 millimètres d'épaisseur; un matériel de presses à vulcaniser exceptionnelles, permet, à cette seule maison en France, croyons-nous, d'obtenir des pièces d'une aussi grande dimension.

La maison Hutchinson, Poisnel et Cie a présenté de nombreux spécimens de sa fabrication de chaussures, par-dessus, en caoutchouc, qu'elle fait très-bien et très en grand depuis longtemps. Elle a seule, en France, exposé le genre de tapis, très-connu en Angleterre sous le nom de kamptulicon; c'est, comme on le sait, du liége réduit en poudre, aggloméré au

moyen d'une faible quantité de caoutchouc et mis ensuite en feuille au moyen d'un laminage ; son usage est très-répandu en Angleterre depuis cinq à six années ; un de ces tapis avait été placé à l'entrée de la classe 44, dans la partie joignant la rue de Normandie. Des courroies de divers échantillons sont d'une fabrication très-soignée.

La maison Guibal et Cie a exposé des objets divers de fabrication courante, tels que chaussures, par-dessus, vêtements, tuyaux, plaques, etc. Leur fabrication, ainsi que nous l'avons dit plus haut, ne laisse rien à désirer.

Nous ferons le même éloge des produits en caoutchouc de la maison Rattier et Cie, mais nous devons de plus insister sur les objets en gutta percha, exposés par elle ; ils sont très-remarquables tant sous le rapport de la qualité du produit que sous celui de leur belle exécution. Les fils télégraphiques, recouverts de gutta exposés (classe 64, section télégraphique), ont leur enveloppe très-égale d'épaisseur et bien homogène. Nous avons personnellement reconnu leur bonne qualité et leur durée lorsqu'ils sont exposés à l'air, cause, comme on le sait, extrêmement fréquente de détérioration.

La maison Daubrée a exposé un très-beau clapet rond de 1m50 de diamètre et lisse des deux côtés ; elle a aussi des cylindres recouverts de caoutchouc durci très-bien réussis.

L'*India Rubber et Co* a une exposition d'objets divers très-soignés, beaucoup de caoutchouc orange, y compris un beau clapet rond.

M. Casassa a une collection de produits bien faits ; ses courroies, plaques et autres gros objets sont d'une fabrication belle et soignée.

On doit adresser les mêmes éloges à MM. Torillon, Verdier et Cie, dont les produits exposés sont fabriqués d'une façon remarquable.

On a remarqué, dans la vitrine de la maison Leverd et Cie, fabricant d'objets en gutta-percha, une grande pompe destinée à monter des acides ; son piston est en verre et

glisse dans un cône creux en caoutchouc, faisant l'office de presse étoupe ; tout le restant de la pompe est en gutta. Cette construction est ingénieuse, bien entendue et nouvelle pour nous.

M. Galante a exposé, dans la classe 11, des objets et appareils spécialement destinés à l'emploi médical et chirurgical. Ils ont toujours cette exécution parfaite et bien entendue, qui, pour cette spécialité, avait fait depuis longtemps la réputation de cette maison.

Dans la section de l'Angleterre, la maison Warne et Cie a fait une exposition remarquable et très-soignée. Beaucoup de petits objets faits avec une très-grande délicatesse, et portant le cachet d'une fabrication attentive et adroite. La très-grande partie est faite en caoutchouc orange, obtenu par un mélange avec du sulfure d'antimoine. Un dessus de table ou guéridon, en caoutchouc durci, ayant un échiquier incrusté, est une des jolies pièces de cette exposition.

La *Britannia Rubber et Kamptulicon*, Compagnie de Londres, a exposé un grand assortiment de tapis de liége et caoutchouc (kamptulicon), d'une bonne et belle exécution. Et, dans une vitrine séparée, une quantité considérable de petits objets en caoutchouc durci, tels que peignes, broches, épingles, chaînes, etc. La fabrication est soignée, et on reconnaît dans la gravure la main d'ouvriers habiles.

Nous retrouvons M. Alexandre Parkes, bien connu des fabricants de caoutchouc par sa découverte de la vulcanisation au moyen du chlorure de soufre. Il a exposé un produit, déjà montré par lui à Londres, en 1862, et auquel il avait donné le nom de Parkesine; c'est une substance dure et résistante, très-semblable au caoutchouc durci, mais n'étant pas naturellement noire comme ce dernier, elle peut-être colorée très-facilement par son mélange avec différentes couleurs en poudre, et l'on peut même l'obtenir transparente avec un reflet jaune clair, qui lui donne l'aspect de l'écaille blonde.

Peu de changements sont survenus depuis cette époque dans la constitution physique du produit, très-bien décrit du reste par M. Barral, dans son Rapport sur l'Exposition de Londres; des modifications importantes ont été apportées dans le mode de fabrication, surtout au point de vue industriel et économique; ainsi, pour n'en citer qu'un exemple, la dissolution ou mise en pâte du coton-poudre, base de la composition, qui avait lieu à l'aide de l'éther additionné d'alcool, se fait maintenant en grande partie avec de la nitrobenzine, mais si l'action de ce dernier dissolvant est active, énergique, et diminue sensiblement le prix de revient, en revanche, elle laisse aux produits une odeur tenace et désagréable, qui, à notre avis, doit être préjudiciable à la vente de petits objets de luxe et d'élégance ou tout au moins d'un usage journalier, tels que porte-monnaies, boutons, manches de couteaux, dos de brosses, peignes, etc., que l'on voit exposés en grand nombre dans la vitrine de l'inventeur.

En Russie, la Compagnie Russe et Américaine de Saint-Pétersbourg présente un ensemble de fabrication remarquable; son existence remonte à peu d'années, huit ou neuf ans au plus croyons-nous, et cependant elle peut compter aujourd'hui comme une des grandes et belles fabriques d'Europe. La fabrication des chaussures, des par-dessus, est très-soignée et très-importante, les échantillons exposés ne laissent rien à désirer. Les courroies sont fort belles, elles sont généralement plus raides que celles fabriquées en France et en Angleterre, elles ne nous en paraissent pas moins bonnes cependant. Les vêtements et objets divers sont d'une bonne fabrication; enfin, une très-belle feuille épaisse, lisse des deux côtés et d'une longueur d'environ 3 mètres, vient seule rivaliser avec celles exposées par la maison Aubert, Gérard et Cie, et indique de grandes et puissantes presses à vulcaniser parmi le matériel de l'usine.

Dans la section de l'Autriche, M. Reithoffer, de Vienne, possède deux expositions : l'une, dans la galerie des machines,

pour ses caoutchoucs souples; l'autre, dans l'intérieur du palais, pour ses chaussures, par-dessus, ballons, objets divers, et pour la fabrication de peignes en caoutchouc durci. Tous ces différents produits sont généralement beaux et d'une bonne fabrication. On a beaucoup remarqué un tuyau à spirale, avec caoutchouc orange à l'extérieur, dont la longueur est de 82 mètres en un seul bout, et un autre, avec toile intérieure entre les couches de caoutchouc, d'une longueur de 174 mètres; ces longueurs tout à fait exceptionnelles pour des tuyaux faits sur mandrin, sortent du mode de fabrication ordinaire. Sans chercher à indiquer les moyens par lesquel son a pu les obtenir, bornons-nous à dire que, quel que soit le mode employé, cela n'a été nullement au détriment de leur bonne confection et de leur qualité.

Dans le grand-duché de Bade, la compagnie américaine de Mannheim a exposé des peignes, des chaînes, anneaux, etc., plaques, dessus de guéridon imitant le marbre; ces objets, surtout les peignes, sont d'une belle et bonne fabrication.

En Prusse, MM. Fonrobert et Reymann, de Berlin, ont exposé les diverses séries d'objets en caoutchouc souple; c'est en général une bonne fabrication, mais nous n'avons rien trouvé à signaler d'une façon particulière. En Prusse également se trouve l'exposition de l'usine de Harbourg-sur-Elbe, succursale de la maison Aubert, Gérard et Cie, de Paris. C'est sans contredit la plus remarquable et la plus complète de l'Exposition. En outre des grandes pièces en caoutchouc durci dont nous avons parlé plus haut, en indiquant les nouveautés, on y voit un choix de tapis en relief avec inscriptions et dessins les plus variés (spécialité de cette maison), de grands clapets et d'énormes feuilles lisses des deux côtés d'un poids de plus de 200 kilogrammes et ne présentant pas la plus légère imperfection; des vêtements, chaussures, et les objets les plus variés qui constituent l'industrie complète du caoutchouc. On a pu y remarquer une série de balles et ballons, de jouets ou figures moulées; on pourra se faire une idée de l'énorme

fabrication de cette usine, par un détail, celui de la production des balles et ballons gris ou peints: elle a été, cette année, d'une moyenne de 34,000 par jour. La production totale d'objets en caoutchouc, est supérieure à 3,500 kilogrammes par jour.

Bien que cela sorte un peu du cadre de ce rapport, nous croyons devoir parler ici d'une application de la gutta-percha qui tient à l'Exposition Universelle une place importante; il s'agit de la confection des moules destinés aux reproductions galvano-plastiques.

On sait que depuis longtemps déjà, on est arrivé à obtenir, avec la gutta, des moulages creux de pièces sans dépouille; creux qui peuvent supporter le séjour dans les bains de dépôt galvanique, et que, grâce à son emploi, bien des pièces d'orfévrerie qu'on était obligé de faire par morceaux ajustés, sont maintenant obtenues d'une seule pièce, avec une perfection et un fini de moulage tout à fait irréprochables. La maison Christofle, qu'il faut toujours citer, quand on parle d'orfévrerie galvanique, nous a montré cette année des spécimens bien réussis en ce genre, obtenus dans des creux de gutta-percha.

Mais ce qui donne une importance industrielle véritable à cet emploi de la gutta et qui marque un progrès réalisé depuis l'Exposition de 1862, c'est le moulage et la reproduction galvanique en cuivre de grandes pièces d'architecture et de statuaire, reproductions jusqu'ici réservées à l'industrie des fondeurs.

M. Oudry, après avoir créé l'usine électro-métallurgique d'Auteuil pour le cuivrage par dépôt galvanique des grandes pièces d'ornement en fonte, but qu'il a atteint, on le sait, d'une manière remarquable (la décoration actuelle de nos rues et de nos places publiques en fait foi), a songé à reproduire, par le moulage à la gutta-percha et le dépôt électro-chimique du cuivre, les beaux modèles de statuaire et d'architecture antique; il a réussi malgré la grandeur des pièces à reproduire le détail de l'ornementation. C'est ainsi, pour ne citer qu'un

exemple de ce genre de reproductions, qu'il a exécuté, pour le musée du Louvre, un exemplaire en grandeur naturelle de la célèbre colonne Trajane.

CHAPITRE V.

MATÉRIEL ET PROCÉDÉS DE FABRICATION DES ESSENCES (1).

Jusqu'ici les divers procédés employés pour séparer au préalable, dans la gemme, la térébenthine des matières étrangères (sable, écorce, etc.) avant de la soumettre à la distillation, reposaient tous sur un filtrage, soit au soleil, soit dans des sacs portés à l'étuve et réchauffés par un courant de vapeur. Il résultait de ce mode de travail une perte considérable de térébenthine retenue par les matières filtrantes, une coloration de la matière, par son chauffage prolongé en présence de l'air et de matières ligneuses, enfin une perte d'essence assez considérable, par l'évaporation spontanée pendant l'opération.

M. Labayle, au moyen de l'appareil dont il a exposé le dessin et les produits, remédie à ces divers inconvénients; par son procédé la gemme est épurée en quelques heures à l'abri du contact de l'air et, par conséquent, sans perte d'essence et sans coloration; de plus, la quantité de térébenthine non extraite est limitée à peu près exactement à celle qui est nécessaire pour imbiber les matières étrangères qu'elle contient, puisque M. Labayle, au lieu de se servir de filtres, opère par décantation. Son appareil se compose de deux alambics dont le premier est placé assez haut pour pouvoir se vider dans le second; il sert de réservoir à décantation et ultérieurement de vase distillatoire pour les secondes essences et les goudrons; il peut à volonté être chauffé par de la vapeur

(1) Cet article eût pu être placé à la classe 31; mais il a paru trop court pour y être isolé.

à une faible pression ou par de la vapeur surchauffée à 200°. On y introduit la gemme brute et on chauffe à une température un peu supérieure à 100°, jusqu'à ce que l'on voie passer dans le réfrigérant une certaine quantité d'eau condensée et entraînant de l'essence de térébenthine avec elle; à ce moment, on est sûr que toute la masse contenue est parfaitement liquéfiée; on laisse en repos un certain temps au bout duquel la gemme est séparée en trois couches distinctes, au-dessus les écorces et débris organiques, au fond le sable et les matières lourdes, au milieu la térébenthine propre et sans la moindre coloration, surtout quand elle a été exploitée par le système Hugues. On décante le plus près possible de la surface du dépôt inférieur, par un tube qui conduit la matière pure dans le second alambic, et on met une nouvelle charge; lorsque, après plusieurs opérations successives, les dépôts supérieurs et inférieurs forment un volume suffisant dans la cucurbite, on remplace la vapeur ordinaire par de la vapeur surchauffée à 200° et on distille pour secondes essences et goudrons.

Le second alambic, lorsqu'il est suffisamment rempli de térébenthine, est chauffé immédiatement à 200° et donne, comme on peut le comprendre, des produits remarquablement beaux.

Nous n'avons pas de chiffres sur les rendements obtenus par M. Labayle; cependant, il est évident pour nous que ce nouveau mode de traitement doit être fort avantageux et bien supérieur à ceux employés jusqu'à ce jour, en ce que, non-seulement il procure une forte économie, ce qui est déjà un grand point, mais que, de plus, les produits obtenus sont beaucoup plus beaux et plus considérables.

SECTION VI

DÉCOUVERTE DES NOUVELLES COULEURS DÉRIVÉES DE LA HOUILLE

PAR M. BALARD.

Parmi les produits nouveaux dont le développement de la chimie organique a, dans ces dix dernières années, enrichi l'industrie, il n'en est pas de plus remarquables que ces matières colorantes nouvelles, dérivées de la houille qui, dès leur apparition et quoique leur résistance aux agents naturels de décomposition laisse beaucoup à désirer, se sont imposées à la consommation d'une manière irrésistible, par leur éclat incomparable et la pureté de leur nuance.

La houille, dans sa distillation, donne naissance à deux sortes de produits carburés volatils, qui ont l'un et l'autre servi de matière première au développement de cette industrie nouvelle. C'est, d'une part, ce composé désigné sous le nom d'acide phénique, découvert par Laurent, et agent si précieux pour prévenir la putréfaction ; de l'autre, cette série de carbures d'hydrogène dont chaque jour voit augmenter et le nombre et la complication moléculaire.

C'est à l'acide phénique que nous devons la première matière colorante dérivée de la houille. Ce corps, par une réaction nette et économique à la fois, due à l'acide nitrique, produit un composé nitré, l'acide picrique, qui, dans la coloration des tissus en jaune serin, comme aussi associé au bleu dans la teinture en vert de diverses nuances, rend aux teinturiers des

services nombreux, depuis l'époque à laquelle MM. Guinon et Marnas en ont fait la première application.

Cet acide phénique, traité par les oxydants divers, se transforme lui-même en un composé nouveau, l'acide rosolique, que M. Kolbe, professeur éminent de Marbourg, a appris le premier à extraire, par un procédé sûr et économique, sans pouvoir cependant, malgré sa nuance vive, le faire accepter dans l'art de la teinture. M. Persoz fils, qui, de son côté, a observé plus tard la même réaction, a été plus persévérant et plus heureux. En 1859, il a pu en dériver un composé d'une belle couleur rouge, mais fugace. Cette couleur, employée dans l'origine, conserve encore quelques emplois sous le nom de *péonine* qui rappelle la couleur de la pivoine. Dans l'usine de M. Guinon, où se fabriquait ce produit, on a pu aussi, en traitant ce même acide rosolique par l'aniline, en tirer une matière d'un beau bleu; elle a été appelée *azuline* et employée en teinture pendant les quelques années qui ont précédé la découverte du bleu d'aniline proprement dit. Chacune de ces couleurs figurait déjà à l'Exposition Universelle de Londres sans que l'origine en fût connue, et si le Conseil ne tenait pas à récompenser, d'une manière tout à fait exclusive, les découvertes faites depuis la dernière Exposition, cette tentative première, bien que ses résultats aient été dépassés plus tard, serait certainement digne d'une récompense élevée.

C'est surtout l'aniline, ammoniaque composée, dérivée de l'un de ces carbures d'hydrogène (la benzine), accompagnant l'acide phénique dans la distillation de la houille, qui devait inaugurer cette production actuelle de matières colorantes pures, et amener à fonder une industrie entière dont la science doit être fière, car elle en a fourni tous les éléments. C'est à elle qu'appartiennent les méthodes générales de transformations régulières, les procédés pour les réaliser, les appareils qu'on y emploie, si bien que ces usines nouvelles ne sont, en quelque sorte, qu'un laboratoire agrandi. Cette aniline, à l'étude de laquelle M. Hofmann a employé une partie si notable

de sa vie scientifique et dont les chimistes étaient si heureux, il y a quelques années, de posséder quelques grammes, est aujourd'hui fabriquée par centaines de tonnes dans le monde entier, pour se transformer ensuite en matières colorantes.

En 1856, un élève de M. Hofmann, M. Perkins, découvrit, à la suite de recherches dirigées vers la science pure, que l'aniline, soumise aux agents oxydants, pouvait se changer en un beau violet facile à obtenir à bas prix et se fixant sans intermédiaire sur la soie et la laine. Il transforma ainsi une réaction connue, qui servait déjà à caractériser l'aniline, en une industrie largement rémunératrice, et inaugura cette série de couleurs d'aniline qui, déterminant en Europe un mouvement de près de 30 millions de capitaux, sont l'objet d'une importation si considérable jusque dans les pays qui nous fournissaient les matières colorantes.

Au violet d'aniline qui figurait à Londres comme un produit devenu déjà, par sa fabrication, aussi français et allemand qu'anglais, vint bientôt s'ajouter le rouge d'aniline, dont la production déjà entrevue dans certaines réactions, fut signalée d'une manière plus explicite par M. Hofmann. Il le produisit, le premier, par une méthode qu'on eût pu continuer à utiliser à la rigueur et que l'industrie française n'a fait plus tard qu'imiter et perfectionner. Les travaux de Verguin et la fabrication en grand du rouge d'aniline par MM. Renard et Frank, de Lyon, avaient, en 1862, porté de tels fruits, que les matières colorantes nouvelles exposées par M. Nikolson, élève aussi de M. Hofman, comptèrent au premier rang parmi les merveilles de 1862; l'abondance, la pureté des produits et la grosseur des cristaux, étaient l'indice des masses sur lesquelles on avait opéré pour les obtenir dans de telles dimensions.

Grâce à ces produits cristallisés et si bien définis, la science put éclairer leur mode de production, et M. Hofmann, étudiant la composition du nouveau rouge, qu'on appelait en Angleterre rouge Magenta, ainsi que les matières avec lesquelles il se forme, put démontrer jusqu'à l'évidence que ces produits,

d'une richesse de coloration si exceptionnelle, n'étaient que des sels provenant d'acides non colorés et d'une base incolore aussi : la *rosaniline*, espèce d'ammoniaque composée, complexe, incapable d'être produite avec l'aniline pure ainsi qu'avec son analogue, la *toluidine* pure aussi, dérivant d'un groupement moléculaire dans lequel une molécule du premier corps était unie à deux molécules du second. Devant ces résultats, les discussions sur la nature de cette matière colorante cessèrent, et le nouveau rouge se trouva et reste défini, non pas tant par le procédé de production, qui peut varier, que par la nature des carbures dont le mélange peut seul lui donner naissance.

Si ce mélange d'aniline et de toluidine avait fourni, par ses dérivés, la rosaniline, matière première de ces colorations brillantes, cette base allait, à son tour, donner naissance à d'autres composés et produire d'autres couleurs.

M. Lauth, le premier, en 1860, parvint à y introduire les radicaux des aldhéhydes. Il obtint ainsi et d'une manière industrielle un bleu nouveau, trop fugace cependant pour que son emploi pût se propager et qui déjà ne figurait plus à l'Exposition de Londres, où brillait, au contraire au premier rang le bleu obtenu par MM. Girard et de Laire. Ces deux chimistes, substituant à l'hydrogène dans la rosaniline, non le radical des aldéhydes comme M. Lauth, mais celui de l'aniline elle-même, le phényle, obtinrent, selon les degrés de substitution, non-seulement des violets variés distincts de celui de Perkins, mais aussi un bleu, plus solide cette fois que celui de M. Lauth, et qui, sous le nom de bleu de Lyon, est devenu et reste encore l'objet d'une grande consommation.

Cette découverte, la plus récente de celles qu'on a vues figurer à l'Exposition de Londres, n'est pas pour eux restée la dernière. Continuant leurs travaux dans la période qui nous reste surtout à apprécier, MM. Girard et de Laire, en étudiant les résidus si abondants de la fabrication de la rosaniline ont découvert plusieurs matières colorantes nouvelles, un nouveau violet, une couleur mauve qui ne peut manquer de recevoir

un emploi quand elle sera obtenue industriellement, enfin une matière jaune, avec laquelle ils ont pu produire des nuances nouvelles, telles que la nuance aurore, et fournir de nouveaux moyens de produire cette couleur marron que la mode a baptisée du nom de couleur *Bismark*. Jusqu'ici, on a été obligé, pour produire le bleu d'aniline, de passer par la production antérieure du rouge. Les derniers travaux de MM. Girard et de Laire, relatifs à l'action qu'exerce le sesquichlorure de carbone sur un mélange de diphénilamine et ditoluidamine, font espérer que l'industrie leur devra bientôt un bleu préparé d'un manière directe et, dès lors, beaucoup plus économique.

La matière colorante jaune nouvelle que MM. Girard et de Laire désignent sous le nom de chrysotoluidine et qui paraît, en effet, n'être qu'une toluidine tri-condensée avec perte de six atomes d'hydrogène, a été dans ces derniers temps obtenue par eux directement. Mais, dans l'origine, ils l'isolèrent des résidus de la fabrication du rouge de rosaniline, dont les proportions, qu'on obtient en fabrication courante, sont loin de correspondre aux quantités de carbures nitrés qui ont servi à le préparer.

Ils avaient cependant été précédés dans ce mode d'extraction par M. Nikolson, qui, à l'Exposition de 1862, présentait au Jury, mais seulement comme un produit de laboratoire, une matière colorante jaune cristallisée qu'il croyait dérivée de l'aniline et qu'il appelait dès lors chrysaniline. Tout porte à croire que ce produit, qui a reçu depuis un certain emploi industriel quoique encore extrêmement limité, n'est en réalité que la chrysotoluidine dont MM. Girard et de Laire ont fait récemment une étude plus complète ; mais son extraction et son isolement par M. Nikolson, dès 1862, n'en font pas moins figurer honorablement ce grand producteur de couleurs d'aniline dans les rangs des inventeurs qui ont contribué à multiplier les matières colorantes nouvelles dérivées de la houille.

M. Hofmann lui-même, à qui la science et la théorie doivent tant, a voulu apporter aussi sa part à l'industrie dans la créa-

tion de ces couleurs diverses dérivées de l'aniline. Introduisant comme l'avait déjà fait M. E. Kopp, en 1861, dans la molécule de la rosaniline, soit de l'éthyle, soit du méthyle en quantités atomiques variables, il a appris à produire des violets d'un éclat incomparable et devant lesquels les autres violets, réputés beaux auparavant, paraissent ternes aujourd'hui. La reconnaissance des industriels a voulu appeler ce nouveau violet, non pas du nom d'un pays, d'une ville, d'une bataille, d'un ministre, mais de celui du chimiste éminent à qui le principal honneur, dans toutes ces créations nouvelles, doit être rapporté.

En possession du rouge, du bleu, du violet, du jaune, la série des couleurs d'aniline manquait de vert ; un hasard heureux a fait découvrir en France, il y a quelques années, un mode de production de cette couleur.

Le bleu, obtenu par M. Lauth en traitant la fuchsine par l'aldéhyde et dont la grande altérabilité avait fait abandonner l'emploi, a été, par suite de circonstances fortuites heureuses, soumis à l'action des hyposulfites. Chose inattendue, ce bleu s'est transformé en vert, vert simple, vert du spectre solaire, et non pas formé comme les verts ordinaires des teinturiers, de bleu associé au jaune. Ce dernier élément colorant, disparaissant presque à la lumière artificielle, laisse une apparence verte à l'étoffe, quand on la voit au jour naturel, mais presque bleue quand on la regarde aux flambeaux. Aussi, le nouveau vert, qui ne présente pas cet inconvénient, est-il désigné par les marchands de nouveautés sous le nom justement appliqué de vert-lumière.

M. Usèbe, fabricant de couleurs de Carthame, à qui la découverte du vert d'aniline doit être rapportée, n'avait obtenu son produit que sous la forme de liquide ou de pâte. En Allemagne, M. Maister Lucius, en le traitant par le tanin qui précipite toutes ces matières colorantes, a appris à lui donner la forme solide qui en rend plus faciles le maniement, le dosage et le transport.

A ce vert qu'on appelle vert d'aldéhyde ou vert Usèbe, les fabricants allemands en ont ajouté un autre différent du précédent, quoique simple comme lui. Ils l'ont obtenu en utilisant les résidus de la préparation du violet Hofmann. Ce vert, dans la préparation duquel l'iode est intervenu quoiqu'il n'en contienne plus, est appelé, par ce motif, vert à l'iode. Plusieurs fabricants se disputent l'honneur de sa découverte; on l'attribue plus généralement à M. Ch. Tillmanns.

Sa nuance est plus brillante et plus goûtée que celle du vert dérivé de l'aldéhyde, et sa préparation, que précède nécessairement celle du violet Hofmann, maintiendra à un certain niveau la fabrication de ce produit, malgré l'introduction dans la teinture d'un autre genre de violet moins coûteux à obtenir.

Au rouge, aux verts, aux diverses qualités de violets d'aniline, est bientôt venu s'ajouter le noir produit par cette base. Obtenu par des réactions oxydantes exercées sur l'hydrochlorite d'aniline mêlé à du sulfure de cuivre insoluble, le noir d'aniline n'a pas encore été employé facilement en teinture, mais il a déjà rendu de grands services dans l'impression des étoffes de coton. Le principe de la réaction qui le produit et qui avait été découvert par M. Lightfoot, fut appliqué avec un vif empressement, dès son apparition, par tous les imprimeurs; mais on s'aperçut bientôt que de nombreux inconvénients rendaient inapplicable le procédé. Cependant, la beauté de ce noir, son bon marché extrême et son inaltérabilité absolue qui le distinguent des autres couleurs d'aniline, engagèrent les chimistes à faire, pour réaliser son emploi, de nombreux essais restés longtemps infructueux. M. Lauth a fait connaître, en 1864, la méthode qui a été récompensée par la Société d'encouragement et qui est mise en pratique aujourd'hui d'une manière universelle et si fructueuse qu'un des fabricants les plus distingués de Mulhouse (1) a pu dire qu'il renoncerait

(1) M. Camille Kœchlin qui, en substituant à l'hydrochlorate d'aniline un mélange de tartrate de cette base et de sel ammoniac susceptible de le produire peu à peu par double décomposition, a pu sans inconvénient étendre

plutôt à se servir de la garance que du noir d'aniline, tant il entrevoit d'applications utiles au procédé nouveau. Cette découverte a déjà, du reste, porté ses fruits, et les 5 à 600,000 pièces fabriquées en Alsace, depuis deux ans, ont procuré à l'industrie de Mulhouse une économie qu'on ne peut évaluer à moins de plusieurs millions de francs, en même temps qu'elle a fourni, pour les vêtements des classes pauvres, des tissus imprimés où le dessein se conserve dans toute sa fraîcheur jusques à la destruction complète du coton.

En possession des divers violets, du rouge, du bleu, du vert, du noir d'aniline, les teinturiers, satisfaits, semblaient n'avoir plus rien de nouveau à demander à la science. Mais le zèle investigateur des chimistes français a eu pour excitation à la recherche de matières colorantes nouvelles, le prix exorbitant auquel se vendaient les anciennes, mais dans notre pays seulement.

Tandis qu'en effet la fabrique de Lyon, que nos lois nous forçaient à laisser unique en France, maintenait extrêmement élevé le prix de ces couleurs, les fabriques très-nombreuses que cette industrie à peine naissante a suscitées de toutes parts, en Angleterre, en Allemagne, en Suisse, etc., étaient forcées par la concurrence à améliorer la bonne qualité des produits par une bonne entente de la fabrication, et à abaisser considérablement leur prix de vente.

Cette circonstance explique pourquoi, sauf l'extraction du vert iode, les seules découvertes nouvelles qui aient été faites dans cette industrie, proviennent de la France où l'on est parvenu à produire un violet et des rouges nouveaux.

M. Lauth, dont le nom revient bien fréquemment dans ce résumé de découvertes relatives aux couleurs nouvelles, oxydant, dès 1861, la méthyaniline aussi pure que l'industrie peut la fournir, avait obtenu un nouveau violet à la fabrication du-

l'emploi de ce procédé aux tissus les moins résistants, et apporter à l'impression en noir un utile perfectionnement.

quel la difficulté de préparer la matière première, l'avait forcé de renoncer. Mais cette étude, reprise par MM. Poirier et Chappat avec l'importante collaboration de leur chimiste, M. Bardy, a récemment porté ses fruits.

Ces industriels habiles ne sont pas seulement parvenus à fabriquer la méthyaniline dans des conditions de bas prix extrême, en imitant un procédé qui avait servi à M. Berthelot pour obtenir les ammoniaques alcooliques de M. Hofmann, mais ils ont su, par une action oxydante appropriée, transformer cette substance en un violet tout nouveau, en un violet de méthyaniline. Ce violet qui diffère par quelques-unes de ses propriétés du violet dérivé de la rosaniline comme il en diffère nécessairement par sa nature, puisqu'il a été produit avec l'aniline la plus pure que peut fournir l'industrie, en rappelle cependant l'éclat et la beauté, mais à un degré un peu amoindri.

En 1861, à cette fabrication en grand du produit qu'il avait découvert, M. Lauth est venu apporter à son tour un concours des plus utiles. En faisant intervenir la chaleur pour aider l'action oxydante de l'air et d'autres agents d'oxydation plus énergiques, il a pu produire, avec 100 parties de méthyaniline, plus de 40 parties d'un violet obtenu dans les conditions les plus économiques et dont l'emploi commence déjà à se répandre en France et à l'étranger.

Nous venons de voir comment MM. Poirier et Chappat, avec le concours de leur collaborateur chimique, M. Bardy, ont doté l'industrie d'un violet nouveau et si économique, que M. Coupier est devenu à son tour le producteur d'un rouge également nouveau et distinct de la fuchsine.

M. Coupier, chimiste éminemment pratique, qui a exercé sa part d'heureuse influence sur la fabrication de la potasse des betteraves, a eu l'heureuse idée d'obtenir les divers carbures de la houille à l'état de séparation aussi complète que possible, par les procédés les plus perfectionnés que comporte la distillation ; les fabricants, opérant ainsi avec des composés

nettement définis, ne sont plus exposés à ces différences de rendement des dosages variables, et qui donnaient des opérations peu fructueuses. M. Coupier, maniant ainsi en grand des carbures purs industriellement, a pu, avec des produits condensés à 110°, et, dès lors, presque entièrement dépourvus de benzine, produire un carbure nitré transformable en une toluidine liquide, et obtenir, par l'action oxydante du nitro-toluène de la même provenance, un rouge analogue à celui de la fuchsine ; mais ce rouge, par son mode de génération avec du toluène pur, ne peut être confondu avec celui dont la préparation exige, ainsi que l'a montré M. Hofmann, un mélange d'aniline et de toluidine à poids égaux, en tenant compte des échappées. M. Coupier a produit aussi du rouge avec le xilène, hydrogène carboné d'une complication supérieure au toluène, et qu'il isole aussi au moyen de ses appareils ; mais c'est avec ce toluène que le rendement est le plus fort. En effet, tandis que les rendements des alcalis nitrés en fuchsine sont au maximum de 28 à 30 pour 100, on obtient régulièrement, avec 100 parties de toluidine, 45 à 48 pour 100 d'un rouge dont l'intensité de pouvoir colorant dépasse notablement celui de la fuchsine, autant du moins que permet de l'apprécier la légère différence de nuances, qui constitue un premier caractère distinctif pour ce rouge nouveau. Cette couleur n'a pas, en effet, la nuance de la fuchsine. Elle a un reflet violacé que les purifications ne peuvent lui enlever, et qui, dans quelques cas, ne permet pas de la substituer au rouge ordinaire. Elle cristallise à peine et se présente toujours en masse précipitée, bien différente de la fuchsine qui donne, comme on sait, des sels cristallisés d'une manière si remarquable. Ce produit, dont la fabrication a déjà commencé, s'introduit peu à peu dans la consommation comme le nouveau violet lui-même et, par une concurrence légitime et salutaire, il contribuera également à abaisser, du moins en France, le prix de vente des produits analogues anciennement connus.

L'industrie des matières colorantes ne s'est pas arrêtée depuis

la distribution des récompenses, et c'est surtout à M. Coupier que nous devons de lui avoir fait faire quelques pas nouveaux et importants. Depuis que le Jury lui a décerné une médaille d'or pour sa découverte d'un rouge nouveau préparé avec le toluène pur, il a obtenu de nouveaux produits qui ont déjà commencé à recevoir d'utiles applications. En oxydant un sel d'aniline pure, il est parvenu à produire une matière colorante nouvelle d'un bleu noir, et dont la solution sulfurique étendue d'eau communique à la laine une nuance foncée qui se rapproche beaucoup de celle que produit l'indigo dans les draps gros bleu. Cette couleur résiste au chlore et à l'acide nitrique, et permet d'espérer qu'elle subira, avec moins d'altération que l'indigo lui-même, l'action simultanée de la lumière et de l'air.

On peut isoler de cette matière le bleu et le noir qu'elle renferme, et chacun de ces éléments colorants trouve son emploi. Si l'on filtre la dissolution de ce corps étendue d'eau, on obtient un bleu soluble et une poudre noire. La liqueur fournit un bleu qui, obtenu directement de l'aniline par un procédé économique, a un prix de revient bien moindre que celui du bleu obtenu en passant par la fuchsine. La poudre qui reste, ainsi que la matière première contenant le bleu, constitue une espèce de noir d'aniline insoluble, mais que l'on peut déposer, comme couleur d'application très-adhérente aux tissus, concurremment avec d'autres couleurs, ce que ne permet pas le noir d'aniline ordinaire formé par une réaction produite dans l'étoffe même. Cette espèce de noir peut ainsi remplacer, avec avantage notable de prix et de nuance, le noir de fumée utilisé par les imprimeurs sur étoffe; ils ont donné déjà, au nouveau noir à peine découvert, une application qui n'est probablement pas la dernière de celles auxquelles sont appelés ces produits nouveaux.

SECTION VII

MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DE LA HOUILLE

PAR MM. A. W. HOFMANN, GEORGES DE LAIRE
ET CHARLES GIRARD.

CHAPITRE I.

INTRODUCTION.

Nous ne sommes plus au temps où une industrie exigeait de longues années pour se créer, de plus longues encore pour se développer et se répandre au loin.

Dissimulant les procédés qu'elle mettait en usage, cachant avec soin les matières premières qu'elle employait, elle faisait l'obscurité autour d'elle, et parvenait à conserver au pays où elle s'était établie un monopole qui l'enrichissait. Les priviléges concédés par les rois, une foule de dispositions législatives, l'ignorance générale, l'organisation particulière du travail, tout, à ces époques antérieures à 1789, tendait à favoriser ce résultat.

De nos jours, à peine une découverte utile est-elle faite, une application heureuse est-elle trouvée, qu'elles sont publiées, décrites dans les journaux scientifiques, les revues techniques et autres ouvrages périodiques et surtout dans les recueils des brevets. Les voilà devenues le point de départ de mille recherches, de mille expériences nouvelles, que chacun

exécute avec sa tournure d'esprit particulière, ses connaissances, son instruction spéciale : le savant, dans le but d'ajouter un chapitre à la science; l'industriel, avec l'espoir d'une utilisation matérielle. De ces efforts multiples et très-différents, de ce labeur incessant de toute une légion de travailleurs, sort une industrie, qui n'est pas plutôt née qu'elle est grande et prospère. Et ce n'est pas seulement dans le lieu où elle a pris naissance qu'elle acquiert ses développements, elle se propage avec rapidité chez les nations étrangères, de telle manière souvent que la contrée où s'est faite la découverte se trouve devancée de beaucoup dans l'application de celle-ci par ses voisins : nous prenons ce mot dans un sens tout à fait large, l'Océan même n'est plus une barrière entre les nations qu'il sépare ; New-York, au point de vue industriel, est maintenant un voisin de Londres, de Paris et des centres manufacturiers allemands, et un voisin avec lequel il faut compter.

L'histoire des matières colorantes artificielles dérivées de la houille abonde en exemples saisissants à l'appui de cette thèse : comment ne pas être frappé du temps si court que la fabrication de ces matières a mis à se développer ? Elle ne date que de la fin de 1856, et pourtant elle a figuré dignement déjà à l'Exposition de 1862.

Dès cette époque, par la variété, par le nombre, par la beauté, par la valeur de ses produits, par l'importance qu'ils avaient acquis dans la consommation, elle pouvait prendre rang dans la grande industrie. En 1862, la fabrication des couleurs s'élevait à un chiffre de dix millions de francs; aujourd'hui cette somme est presque triplée, et cependant ces produits se vendent beaucoup moins cher qu'alors. En effet, les perfectionnements apportés successivement à la fabrication des matières tinctoriales dérivées de la houille, ont eu pour résultat, non-seulement de les rendre plus belles, mais aussi de réduire leurs prix d'une manière telle qu'aucune matière colorante, à pouvoir tinctorial égal, n'est moins chère mainte-

nant que les couleurs d'aniline. De sorte que, si, dès l'abord, elles ont dû la faveur dont elles ont joui à l'éclat inusité de leurs teintes, leur importance se conservera et augmentera même, grâce aux bas prix qu'elles ont atteints.

Parmi les couleurs qui existaient déjà en 1862, quelques-unes sont devenues de véritables matières premières, au moyen desquelles on a produit d'autres substances tinctoriales non moins belles, non moins riches et d'une consommation non moins importante que celle de leurs aînées.

Ainsi, la rosaniline est devenue la mère de toute une série de couleurs et en dernier lieu du vert.

On a donc actuellement, avec les seuls produits de l'aniline, la gamme complète des couleurs :

Violet, indigo, bleu, vert, jaune, orangé, rouge.

N'est-on pas fondé à dire, dès lors, que la fabrication des matières colorantes artificielles, malgré les perfectionnements dont elle est encore susceptible, malgré les découvertes dont elle peut s'enrichir, quoique vieille de dix ans à peine, est sortie de l'enfance et a formé la base d'une des plus grandes industries de l'époque?

Mais, si le développement de cette nouvelle fabrication a atteint un si haut degré, dans un aussi court espace de temps, sa divulgation et sa propagation à travers le monde industriel et commercial ont marché encore plus rapidement. La première en date, des couleurs d'aniline, est la mauvéine. Elle fut découverte au mois d'août 1856 par M. H.-W. Perkin. Pendant que l'inventeur, fort jeune et disposant de ressources assez modiques, restait près de deux années entières avant de pouvoir exploiter largement son invention, et luttait contre les difficultés qui assiégent les débuts de toute industrie nouvelle, plusieurs fabricants français produisaient presque immédiatement et sur une vaste échelle, la mauvéine par le procédé textuel ou à peine modifié que venait de leur révéler la patente anglaise. A ne considérer que l'état de cette industrie, à cette époque, dans les deux pays, on eût dit que l'invention

appartenait à la France, et n'avait été qu'importée en Angleterre. Presque aussitôt, de France, elle se répandait en Allemagne.

L'année 1859 a vu naître la fabrication du rouge d'aniline. A peine installée depuis trois mois à Lyon, elle était transportée à Mulhouse, puis, franchissant la Manche, elle s'établissait en Angleterre, à Londres, à Coventry, à Glasgow et ne tardait pas à se répandre en Allemagne.

Le bleu d'aniline apparut pour la première fois en 1860. Moins d'un an après, il y avait plus de dix usines en Allemagne, en Angleterre, en Italie et en Suisse pour produire cette nouvelle matière.

Pendant que la fabrication des couleurs d'aniline devenait ainsi européenne, leur consommation s'étendait plus loin encore. On voyait se produire ce fait unique dans les annales du commerce : l'Occident, la vieille Europe, approvisionnant l'Orient de matières tinctoriales, envoyant ses couleurs artificielles aux confins du monde, en Chine, au Japon, en Amérique, aux Indes, dans ces pays favorisés, qui, jusqu'à présent, avaient fourni l'industrie de l'Europe des produits tinctoriaux qu'elle consommait. C'était toute une révolution ; la chimie victorieuse dépossédait le soleil d'un monopole qu'il avait toujours exercé. Au commencement de ce siècle, alors que fleurissait encore le langage mythologique, on n'eût pas manqué de dire que Minerve avait triomphé d'Apollon.

Mais ce n'était pas tout de tirer des couleurs du goudron, de les envoyer en Chine ; il fallait leur assurer un débouché et les faire accepter. C'est alors que se produisit un fait caractéristique de notre époque. Pour l'application de ces couleurs, les procédés étant tout à fait différents de ceux suivis par les Chinois, leur emploi exigeant le concours de substances qui leur étaient inconnues, il fallait à la fois changer leurs matières tinctoriales, leurs dissolvants, leurs mordants ; il fallait, en un mot, refaire l'éducation du teinturier chinois. Cette difficulté n'arrêta pas un instant le fabricant européen ; il envoya en

Chine et au Japon, non-seulement des ouvriers qui enseignèrent aux consommateurs la manière d'appliquer les couleurs qu'on leur vendait, mais encore les produits chimiques nécessaires à leurs manipulations, tels que l'acide sulfurique et l'alcool concentré, qui leur étaient encore inconnus. De cette manière se traitèrent des affaires considérables avec l'Orient; les quantités vendues par les fabricants européens dans les années 1864, 1865 et 1866, s'élevèrent à plusieurs millions de francs.

L'Exposition Universelle de 1867, accuse des progrès considérables de toute nature réalisés dans la production des couleurs artificielles depuis 1862. Rappelons ici que l'année même de l'Exposition anglaise fut une des plus fécondes en découvertes et en perfectionnements.

Presque immédiatement après sa clôture, apparaissent le vert d'aniline, les violets de rosaniline méthylique et éthylique, le noir d'aniline. En même temps nous voyons la science dissiper les ténèbres qui enveloppaient encore la production des nouvelles matières colorantes. S'il ne fallait se garder de généraliser, en pareille matière, on pourrait dire que les expositions n'ont pas pour but seulement d'enregistrer les découvertes acquises, mais encore de provoquer, de hâter l'éclosion de nouvelles inventions. Quoi qu'il en soit, nous citerons ici les matières colorantes mentionnées dans les rapports de l'Exposition de 1862 :

Acide picrique,
Isopurpurate de potasse,
Mauvéine et ses sels,
Rosaniline et ses sels,
Bleu de rosaniline,
Violet de rosaniline,
Chrysaniline (phosphine),
Péonine,
Azuline,
Éméraldine,

Viridine,
Azurine,
Pseudo-alizarine.

Quelques-unes de ces couleurs ont disparu de la consommation, si toutefois il est bien sûr qu'elles y soient jamais entrées; telles sont : l'éméraldine, la viridine, l'azurine, la pseudo-alizarine. La mauvéine a vu sa consommation diminuer considérablement, de même les violets de rosaniline. En revanche, l'importance de la rosaniline et du bleu de rosaniline triphénylique s'est accrue considérablement. Le noir d'aniline n'existait encore qu'à l'état d'espérance. Il est actuellement une des couleurs dont l'industrie est la plus heureuse d'être en possession.

Voici maintenant la liste des matières colorantes qui, depuis 1862, sont entrées ou sont sur le point d'entrer dans la consommation, et qui figurent à l'Exposition de 1867 :

Vert d'aniline à l'aldéhyde,
Violets de rosaniline, méthylique et éthylique,
Vert d'aniline par l'iodure méthyle,
Marron d'aniline,
Gris d'aniline,
Noir d'aniline,
Mauvaniline,
Bleu de diphénylamine,
Chrysotoluidine,
Rouge naphtalique (sels de l'acide chloroxynaphtalique),
Jaune naphtalique (binitronaphtole).

Parmi ces dernières matières, plusieurs sont d'une importance considérable ; les verts nouveaux, les violets, le noir d'aniline.

Mais si l'on a découvert de nouvelles couleurs, on n'a pas négligé pour cela de perfectionner les anciennes comme nous l'avons déjà fait remarquer. Les prix ont baissé ; la pureté, la beauté des matières sont devenues des qualités ordinaires, de rares qu'elles étaient encore à l'époque de la dernière Expo-

sition ; de plus, la fabrication a beaucoup gagné au point de vue de la salubrité.

Des améliorations correspondantes furent réalisées dans l'industrie des matières premières. En 1862, une grande quantité de goudrons était complétement perdue pour la fabrication des matières colorantes artificielles. Depuis quelque temps, on commence à les recueillir dans certains centres de production houillère, à Saint-Étienne par exemple, grâce aux soins et aux procédés de MM. Pauwels et Knab. Le problème consistait à transformer les fours à coke ordinaires en vastes cornues à gaz, qui permissent, tout en conservant la qualité du coke, de recueillir les goudrons et les gaz, ces derniers pouvant servir au chauffage du four même. Ces appareils que le cadre trop restreint de notre rapport nous empêche de décrire, commencent à se répandre ; ils exercent déjà une influence notable sur le prix des produits de distillation de la houille et surtout des huiles légères, bien que le goudron soit encore loin d'être recueilli d'une manière complète.

En France, en effet, on carbonise, pour les besoins de la fabrication du coke destiné à la métallurgie, 3 millions de tonnes de houille par an. Lorsqu'on appliquera la méthode de MM. Pauwels et Knab (1) d'une manière générale, on retrouvera de 125 à 130 millions de kilogrammes de goudron, qui donneront de 2 à 3 millions de kilogrammes d'hydrocarbures légers. On peut donc prévoir que le prix des benzines baissera encore, et, par conséquent, celui des matières colorantes qui en dérivent. Ces prix sont, actuellement, de 70 à 80 centimes le kilogramme pour la benzine. En 1862, elle valait de 3 à 4 francs le kilogramme : l'aniline, qui coûtait de 12 à 18 francs vaut 3 fr. 25 cent. et 3 fr. 50 cent. au maximum. Le chlorhydrate de rosalinine cristallisé, de 250 à 300 francs est tombé aujourd'hui à 25 et 30 francs. Le bleu, qui se vendait 500 francs, s'offre à 100 francs, et des qualités inférieures se vendent 30 et 40 francs

(1) Voir la Chimie de Pelouze et Frémy, tome II, page 884. Les appareils de MM. Pauwels et Knab figurent d'ailleurs à l'exposition des Mines de la Loire.

Ces chiffres donnent, de la façon la plus convaincante, la preuve du progrès énorme réalisé par l'industrie des couleurs d'aniline depuis 1862.

Cette réduction du prix des couleurs d'aniline est aujourd'hui telle, que toutes les industries qui se servent de matières colorantes ont avantage à remplacer les anciens produits tinctoriaux par les couleurs artificielles.

De plus, l'emploi de ces produits a simplifié de beaucoup les opérations et les procédés, autrefois fort compliqués et fort coûteux, de la teinture; en sorte que, avec les couleurs d'aniline, particulièrement pour la soie, un apprenti obtient d'aussi bonnes nuances qu'un maître ouvrier. Cette facilité d'application n'a certainement pas moins contribué au succès des matières colorantes de la houille que la richesse et la variété de leurs nuances.

L'emploi de ces magnifiques produits colorants ne s'est pas borné à la teinture et à l'impression; une foule d'autres industries se sont empressées d'en tirer parti. Les diverses applications, dont nous passerons rapidement en revue les plus importantes à la fin de ce rapport, bien qu'elles ne consomment qu'une quantité de matières colorantes relativement faible, ont néanmoins contribué à leur développement.

Les progrès que nous venons de signaler dans l'industrie des couleurs dérivées de la houille, depuis la dernière exposition, démontrent, en effet, que les éventualités prévues par le rapporteur (1), en 1862, relativement au développement probable des couleurs d'aniline, et à leurs conséquences économiques et commerciales, sont aujourd'hui des faits accomplis.

Tout porte donc à croire que les matières colorantes naturelles finiront par céder complétement la place aux couleurs artificielles. Cette révolution, dont l'influence serait des plus importantes, puisqu'elle rendrait à la production des aliments beaucoup de terres employées à des cultures industrielles,

(1) International Exhibition of 1862. Reports of the Juries, classe II, section A, page 120.

aurait déjà eu lieu, si les couleurs artificielles trouvées jusqu'à ce jour étaient aussi solides que leurs rivales. Moins fugaces qu'à leur début, à cause du plus grand état de pureté sous lequel on sait les obtenir, elles le sont encore trop, pour entrer largement dans la teinture des draps et des tissus destinés à l'ameublement. En envisageant le passé des matières colorantes en général, il est permis d'espérer que ce défaut de solidité ne tardera pas à disparaître sous les efforts combinés de la science et de l'industrie.

Procédés industriels pour la fabrication des matières colorantes.

Nous nous proposons de décrire successivement et d'une manière sommaire les méthodes actuellement les plus usitées et les plus avantageuses pour la préparation des différentes matières colorantes artificielles; nous signalerons surtout les procédés qui ont été inventés, améliorés ou divulgués depuis 1862. En les comparant à ceux qui se trouvent indiqués dans les rappports anglais et français sur l'Exposition de Londres, on aura une idée nette des changements que le temps a apportés.

Commençons par un exposé rapide des principaux perfectionnements introduits dans la préparation des matières premières dont se sert l'industrie des couleurs artificielles.

CHAPITRE II.

MATIÈRES PREMIÈRES.

§ 1. — Benzine. — Toluène.

Ces deux carbures d'hydrogène sont de beaucoup les plus importants pour l'industrie qui nous occupe. On les extrait des

huiles légères provenant de la distillation du goudron obtenu dans la carbonisation de la houille en vase clos.

Le goudron brut est soumis à la distillation, qui est poussée plus ou moins loin, suivant les usages auxquels sont destinés les brais. On distingue trois espèces de brai, ne différant entre eux que par la plus ou moins grande quantité d'huiles lourdes qu'ils contiennent : le brai liquide, qui renferme toutes les huiles lourdes ; le brai gras, qui en renferme moins, et le brai sec, qui n'en contient presque plus.

Ces différents produits sont employés, soit comme peinture préservatrice et désinfectante, soit pour la conservation des bois, soit pour l'agglomération des charbons, soit enfin pour fabriquer l'asphalte factice.

Dans la préparation de toutes ces variétés de brai, les huiles légères, qui nous intéressent principalement, sont constamment enlevées. Elles sont constituées par le mélange d'un certain nombre d'hydrocarbures liquides, tels que le benzol, le toluol, le xylol, le cumol, avec un peu de naphtaline. Elles contiennent, en outre, une certaine proportion de matières présentant des caractères intermédiaires entre les alcools et les acides, que l'on a appelées phénols ; ce sont les acides ou alcools phénique, crésylique, xylique. Elles renferment aussi des traces de matières basiques, telles que l'aniline, la picoline, la leucoline.

Dans le but de purifier complétement les carbures d'hydrogène, on les agite avec de l'acide sulfurique dilué qui enlève les corps basiques, puis avec une lessive de soude caustique d'un poids spécifique d'environ 1,34 (40° Baumé), qui dissout les phénols; le résidu est lavé plusieurs fois à l'eau.

Le traitement du mélange obtenu de cette façon varie suivant les diverses usines, mais c'est toujours par une série de distillations fractionnées qu'on arrive à isoler les différents corps.

En général, les produits de distillation sont séparés en trois parties : la première distillant au-dessous de 150°, la deuxième de 150 à 210°, et la troisième au-dessous de 300°.

C'est surtout la première partie, connue dans l'industrie sous le nom de *benzine commerciale*, qui contient les hydrocarbures destinés à la fabrication des matières colorantes; elle bout entre 80 et 120°, et renferme la totalité du benzol et la plus grande partie du toluol, qui se sont formés lors de la distillation de la houille.

Mansfield (1), à qui l'on doit la préparation industrielle du benzol, fut le premier qui chercha à séparer les hydrocarbures des benzines brutes et à obtenir des produits d'un point d'ébullition constant.

L'appareil, qu'il a décrit et employé en 1847, se compose d'une chaudière que surmonte un grand condensateur de forme ovoïde, entouré d'un réservoir rempli d'eau. Ce condensateur porte un tube se bifurquant de manière à ramener les liquides, soit dans la chaudière, soit dans un serpentin refroidi.

Il est facile de comprendre qu'au fur et à mesure que les carbures contenus dans la chaudière distillent, ils échauffent l'eau du réservoir et retombent condensés dans cette dernière, jusqu'au moment où l'eau ayant acquis une température égale au point d'ébullition des carbures, il leur soit permis de distiller. Le point d'ébullition du benzol pur (80°) étant inférieur à celui de l'eau, tandis que tous les autres hydrocarbures renfermés dans les benzines brutes bouillent à des températures supérieures, il est évident que pendant l'ébullition de l'eau du réservoir, la presque totalité du liquide distillé consiste en benzol. Le benzol ainsi obtenu se congèle facilement et présente un point d'ébullition variant de quelques degrés; en le soumettant de nouveau à une distillation, on obtient un produit plus pur encore. Pour l'avoir chimiquement pur, il suffit alors de le congeler et de le presser fortement.

M. E. Kopp a indiqué en 1860 (2) l'avantage qu'il y aurait à employer les appareils servant à la rectification des alcools

(1) C.-B. Mansfield, patente n° 11960, 11 novembre 1847; conférence faite à l'Institution royale de la Grande-Bretagne, le vendredi 27 avril 1849.

(2) E. Kopp, *Moniteur scientifique*, t. II, p. 829.

pour séparer les hydrocarbures. En 1863, M. Th. Coupier, reprenant la même idée, a construit un appareil distillatoire pour la séparation des hydrocarbures. Nous renvoyons le lecteur qui désirerait de plus amples détails sur les procédés de M. Coupier au brevet qu'il a pris(1). D'après M. Coupier, on peut isoler maintenant, à l'aide de cet appareil, les hydrocarbures renfermés dans les benzines brutes et particulièrement le benzol et le toluol.

§ 2. — Nitrobenzine.

La production de nitrobenzine et de nitrotoluène a fait d'énormes progrès depuis 1862. A l'origine de l'industrie anilique, cette opération a présenté de sérieuses difficultés; mais le fabricant, avec sa persévérance habituelle, les a surmontées; il a écarté les dangers d'explosion et d'incendie et fait d'une opération pénible et périlleuse, qui semblait ne devoir jamais sortir du domaine de la science pure, un des procédés les plus faciles et les plus élégants de la grande industrie. Jusqu'en 1862 et 1863, la nitrobenzine ne se fabriquait à la fois que par quantités relativement faibles. Maintenant, la transformation de la benzine se fait dans une seule opération, par centaines de kilogrammes.

L'opération, qui se faisait primitivement dans des appareils en grès et même en verre, est maintenant exclusivement exécutée dans des vases en fer.

Les chaudières en fonte qui servent à la nitration sont cylindriques et d'une contenance de 1 mètre cube ou même de 1 mètre cube et demi; elles sont pourvues d'un agitateur mû par la vapeur. La partie supérieure de la chaudière communique, d'une part, avec une cheminée d'appel servant à entraîner les gaz nitreux, et de l'autre, par un tube deux fois recourbé en forme d'S, avec un réservoir contenant un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique, dont les pro-

(1) Th. Coupier, brevet, Paris, le 4 avril 1863.

portions relatives varient suivant la concentration des acides.

La benzine est introduite en une seule fois dans la chaudière, et, au contraire, le mélange des deux acides n'y arrive que goutte à goutte par le tube en S, qui fait en même temps fonction de soupape.

La pratique a démontré qu'il faut que l'attaque de la benzine se fasse au fur et à mesure que l'acide tombe du réservoir, afin que l'acide nitrique ne s'accumule pas au fond de l'appareil. On arrive à réaliser cette condition en agitant constamment et régulièrement le liquide, et en chauffant ou refroidissant, suivant les saisons, la partie inférieure de l'appareil dans lequel se fait la réaction.

A cet effet, la portion inférieure de la chaudière est entourée d'un serpentin dans lequel peuvent circuler de la vapeur, de l'eau chaude ou de l'eau froide. Cette disposition permet de hâter ou de modérer l'attaque.

Disons enfin, que la cheminée dont nous avons parlé porte à son extrémité supérieure une couronne d'où s'échappe constamment un courant d'eau froide qui s'écoule le long de ses parois extérieures, sans parvenir à la chaudière elle-même.

La fin de l'opération se reconnaît à la décoloration des liquides qui se sont séparés en deux couches distinctes. On enlève l'acide au moyen d'un robinet placé à la partie inférieure de la chaudière, et on procède, dans l'appareil même, au lavage à l'eau et à la soude faible en quantité suffisante pour saturer les dernières traces d'acide. Quand la nitration a été bien conduite, le rendement est de 135 à 140 pour 100 de la benzine employée.

En suivant la méthode que nous avons indiquée sommairement pour la fabrication de la nitrobenzine, les accidents sont devenus relativement très-rares, et les ouvriers ne sont plus exposés aux vapeurs nitreuses que quelques fabricants condensent, tandis que d'autres les dirigent directement dans les chambres de plomb servant à la fabrication de l'acide sulfurique.

§ 3. — Aniline.

La transformation de la nitrobenzine en aniline a lieu sous l'influence réductrice de l'hydrogène naissant. Parmi les nombreuses méthodes qu'on a proposées pour effectuer cette réduction, le procédé indiqué par M. Béchamp est le seul qui ait été consacré par la pratique. Il consiste à soumettre la nitrobenzine à l'action d'un mélange de fer et d'acide acétique.

La réaction s'exécute actuellement dans un appareil dont la première idée est due à M. Nicholson. Sauf quelques modifications, il est maintenant adopté par la plupart des fabricants.

Il se compose d'une vaste cornue tubulée en fonte (au moins de 1 mètre de diamètre et 2 mètres de hauteur), communiquant d'un côté par sa tubulure avec un cohobateur, et, de l'autre, par son col, avec un réfrigérant; un système de robinets permet de diriger les produits de la distillation dans l'un ou dans l'autre. La partie supérieure de la cornue est en outre munie, pour l'introduction des matières, d'un trou d'homme et d'un tube en S, pouvant en même temps fonctionner comme soupape de sûreté. A la partie inférieure est un trou de vidange fermé au moyen d'une vis de pression. Dans l'intérieur de la cornue, se meut un arbre portant un agitateur; l'arbre est entouré d'un tube par lequel la vapeur arrive au fond de l'appareil.

Dans quelques usines, on charge ensemble le fer et la nitrobenzine, tandis que l'acide acétique est versé petit à petit; dans d'autres, au contraire, la nitrobenzine et l'acide acétique sont introduits ensemble et le fer ajouté peu à peu.

La réduction de la nitrobenzine étant très-vive et donnant lieu à un dégagement de vapeur très-considérable, la chaudière communique pendant cette opération avec le cohobateur. Pour constater la fin de la réaction, il suffit de soutirer une petite quantité du liquide condensé dans le serpentin du cohobateur, au moyen d'un robinet placé à sa partie inférieure. Aussitôt que le produit se dissout complétement dans l'acide

chlorhydrique, la cornue est mise en communication avec le réfrigérant, et l'aniline, entraînée au moyen d'un courant de vapeur surchauffée qui est injecté au fond de l'appareil, vient se condenser pour être recueillie dans de grandes cuves, où elle est séparée de l'eau. Pour éviter la perte de la petite quantité d'aniline dissoute dans l'eau, cette dernière peut être employée à l'alimentation de la chaudière fournissant la vapeur.

Grâce à l'heureuse disposition du nouvel appareil, la transformation de la nitrobenzine en aniline, qui était une opération pénible et insalubre, est devenue d'une exécution facile et ne présentant pas le moindre danger pour la santé des ouvriers. La condensation des produits qui s'échappaient et infectaient l'atmosphère des usines est venue en même temps augmenter d'une manière notable le rendement en aniline. En effet, il s'est produit dans la fabrication de cette matière un résultat qu'on observe d'ailleurs généralement en industrie; chaque pas fait dans la voie de l'hygiène a été la cause d'une économie.

La condensation parfaite, effectuée par le cohobateur, a permis en outre de réaliser une réduction considérable sur la quantité d'acide acétique employé primitivement, et, par suite, de diminuer le prix de revient de l'aniline.

Ajoutons encore que le nouvel appareil, permettant d'opérer sur une plus vaste échelle, a aussi donné lieu à de grandes économies sur la main-d'œuvre.

Enfin la distillation au moyen de la vapeur surchauffée a augmenté de beaucoup la pureté de l'aniline; elle empêche la formation d'un assez grand nombre de produits secondaires connus dans les usines sous le nom de queues d'aniline, et sans valeur dans la fabrication des matières colorantes.

§ 4. — Diphenylamine.

La diphénylamine et la phényltoluylamine n'ont été découvertes qu'en 1864 seulement. On les trouva à cette époque

dans les produits engendrés par la distillation de la rosaniline triphénylique et tritoluylique (1). Depuis, au commencement de 1866, on a indiqué un procédé qui permet de les obtenir facilement et industriellement, ainsi que la ditoluydlamine (2). Ce procédé consiste à chauffer dans une marmite autoclave, sous une pression de 6 à 7 atmosphères, et à une température d'environ 250°, deux parties d'aniline commerciale et une partie de chlorhydrate d'aniline (3).

Nous classerons de la manière suivante les différentes substances dont nous allons entreprendre l'étude :

1° Rosaniline et ses dérivés;

2° Dérivés de l'aniline à *sérier*;

3° Dérivés du phénol;

4° Dérivés de la naphtaline.

CHAPITRE IV.

ROSANILINE ET SES DÉRIVÉES.

---

§ 1. — Fabrication de la rosaniline et de ses sels.

L'histoire de la découverte de la rosaniline étant faite d'une manière détaillée dans les rapports de l'Exposition de 1862, nous n'y reviendrons pas. Nous ne nous occuperons pas davantage de recherches scientifiques entreprises dans le but d'éclairer sa genèse, et qui y ont été également exposées. Il nous est pourtant impossible de ne pas signaler l'influence

(1) Hofmann ; Comptes rendus de l'Académie des sciences, 1864, tome 58 et 59

(2) De Laire et Girard; Brevet du 21 mars 1866.

(3) L'équation suivante rend compte de cette réaction :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Aniline.}}, H\,Cl. = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Diphénylamine.}} + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N, H\,Cl.$$

que ces recherches ont exercée sur le développement de l'industrie rosanilique.

Dès le début de la production de cette matière, les fabricants avaient observé que le succès de leurs opérations dépendait de la nature de l'aniline commerciale qu'ils avaient à transformer, mais sans que pour cela ils se fussent rendu un compte bien exact des causes auxquelles il fallait l'attribuer. Ils avaient constaté l'existence d'un certain rapport entre les points d'ébullition du mélange d'alcaloïdes employés et les rendements en matières colorantes obtenues, mais là s'arrêtait leur science. Ils se bornaient à distiller ou, pour employer le mot consacré dans cette industrie, à rectifier leurs anilines de manière à n'employer jamais que des produits distillant à peu près dans les mêmes limites.

L'étude de la rosaniline, la détermination de sa composition et surtout la constatation que cette base, loin d'être un dérivé de l'aniline seule, devait son origine à la présence dans l'aniline commerciale d'une certaine quantité de toluidine, sont venues donner la clef des procédés purement empiriques de cette industrie. A partir de ce jour commence la fabrication rationnelle de la rosaniline; plus de tâtonnements, plus de méprises; le fabricant a désormais, pour opérer, des données certaines. Les points d'ébullition de l'aniline et de la toluidine étant connus, il arrive bientôt, en se servant des anilines commerciales bouillant à des températures différentes, à produire artificiellement le mélange de ces deux bases dans les proportions les plus convenables à leur transformation en matières colorantes. Mais déjà, il ne se contente plus des produits mal définis que lui fournit le commerce; il veut des corps chimiquement purs, et l'industrie ne tarde pas à les mettre à sa disposition.

De là les efforts multipliés pour préparer les hydrocarbures dont nous avons parlé en traitant de l'extraction des matières premières.

Ajoutons pourtant que la réaction qui engendre la rosa-

niline, malgré les renseignements fournis par la science, offre encore quelques difficultés. Suivant la théorie (1), on devrait employer 30 pour 100 d'aniline et 70 pour 100 de toluidine. Or la pratique, quoiqu'elle ne soit pas encore arrivée à une conclusion générale sur les meilleures proportions à employer, a néanmoins reconnu que celles indiquées par la théorie ne donnent pas le maximum de rendement, et que, pour obtenir le meilleur résultat, il fallait se servir d'une plus grande quantité d'aniline. Cela dépend probablement, pensons-nous, de ce que la présence d'une certaine proportion d'aniline, en outre de celle qui entre dans la composition de la rosaniline, sert à faciliter la transformation en rendant les produits de la réaction plus fusibles. Quoi qu'il en soit, il est certain que les produits passant à la distillation (les échappés) ne présentent jamais la composition du mélange, qui les a fournis. Ils consistent en aniline ne renfermant que de faibles quantités de toluidine.

En attendant que les observations que nous venons de présenter soient confirmées par l'expérience, il nous reste à considérer la production de la rosaniline au point de vue industriel. Nous entrerons dans quelques détails en raison de son importance exceptionnelle. En effet, elle n'est pas seulement une matière colorante, économique, très-belle, d'un emploi facile; elle est encore la source d'une foule d'autres matières colorantes, une véritable matière première avec laquelle on obtient le bleu et les violets de rosaniline phénylique, les violets méthyliques et éthyliques, le vert à l'aldéhyde, le vert à l'iodure d'éthyle, et certaines matières colorantes, jaunes brunes, toutes actuellement plus ou moins employées.

De tous les nombreux agents, qui, au début de l'industrie des couleurs d'aniline, ont été recommandés pour servir à la

(1) Suivant la théorie, la rosaniline se produit par la soudure de 1 molécule d'aniline et de 2 mol. de toluidine d'après l'équation :

$$\underbrace{C^6 H^7 N}_{\text{Aniline}} + {}^2\underbrace{C^7 43 N}_{\text{Toluidine}} + 3O = \underbrace{C^{20} H^{21} N^3 O}_{\text{Rosaniline}} + 2H^2O$$

production commerciale de la rosaniline, c'est surtout l'acide arsénique (1) qui s'est maintenu et qui est aujourd'hui usité presque exclusivement.

Le procédé qui repose sur son emploi comprend trois phases distinctes : 1° la préparation de la matière brute ou transformation de l'aniline en sel de rosaniline ; 2° le traitement par voie humide de la matière brute obtenue ; 3° la purification des sels de rosaniline par cristallisation.

Préparation de la matière brute. — On introduit successivement 800 kilogrammes d'aniline commerciale, et 1,370 kilogrammes d'une solution contenant 72 pour 100 d'acide arsénique anhydre, ce qui correspond sensiblement à 2 molécules d'aniline, 1 molécule d'acide arsénique (2) anhydre et 5 molécules d'eau (3). La cornue, d'une capacité de 2,500 litres environ, est munie d'un agitateur mû par la vapeur. Un gros tube descend, parallèlement à l'axe de l'agitateur, jusqu'au fond de l'appareil et sert à y amener la vapeur. A la partie supérieure, un trou d'homme, une soupape et un robinet qui fait communiquer l'appareil avec un réservoir d'eau chaude ; à la partie inférieure, deux grands trous de coulée. Le col de la cornue communique avec un grand serpentin servant à condenser l'aniline qui se volatilise dans le cours de la réaction. La température ne doit pas dépasser 190 à 200 degrés ; l'opération dure de huit à dix heures. Au bout de ce temps, la « cuisson » est terminée.

Les quantités d'eau et d'aniline qui distillent doivent servir de contrôle et indiquer la marche de l'opération. Ainsi la transformation étant terminée, on aura recueilli à peu près 850

(1) L'acide arsénique qu'on préparait autrefois exclusivement en oxydant l'acide arsénieux au moyen de l'acide nitrique, se fabrique très-économiquement aujourd'hui en faisant passer un courant de chlore dans de l'acide arsénieux en suspension dans l'eau.

(2) $As^2 O^5$.

(3) Une solution d'acide arsénique faite dans les proportions indiquées ne cristallise pas, même en hiver.

litres d'un mélange d'eau et d'aniline, qui, traité par le chlorure de sodium pour effectuer leur séparation, donnera 440 kilogrammes d'aniline et 410 kilogrammes d'eau. Lorsque 800 litres du mélange sont passés, on doit retirer le feu; l'opération touche à sa fin, et la masse du fourneau est assez chaude pour que la réaction continue et que l'aniline encore libre achève de distiller. Pendant ce temps, il faut avoir soin d'entretenir, au moyen de l'agitateur, un mouvement continuel au sein de la masse encore fluide. La quantité du liquide qui s'est condensé ayant démontré que la réaction est terminée, il faut procéder à la coulée.

On ouvre le robinet de vapeur. La vapeur arrive avec force au sein de la masse et entraîne mécaniquement l'aniline qui se trouve encore retenue dans l'appareil.

Lorsque toute l'aniline a distillé, on introduit peu à peu de l'eau bouillante afin d' « hydrater » la matière. Pour faciliter cette réaction on peut recommencer à chauffer légèrement la cornue. Lorsqu'on a une masse bien homogène encore fluide, ce qui arrive au bout d'une heure environ; on ouvre les trous des coulées, et, au moyen de cheneaux en tôle, on fait arriver la matière dans les tonneaux à agitateurs mécaniques.

Pour fabriquer de cette manière 2,000 kilogrammes de matière brute par jour, quatre hommes sont nécessaires. Un seul même suffit une fois que l'opération est mise en train, jusqu'au moment où il faut effectuer la coulée. Les trois autres ne sont nécessaires qu'au début et à la fin de la « cuisson. »

L'économie réalisée sur la main-d'œuvre par ce procédé est considérable, car, par les anciennes méthodes, il fallait au moins dix hommes pour faire la même quantité d'ouvrage. L'économie réalisée sur le combustible n'est pas moins grande. En outre, l'opération est devenue plus salubre. Il n'y a plus de transport de matière brute à faire, les ouvriers n'ont plus à la manier à la coulée. Cette manipulation, si pénible et délétère dans l'ancien procédé, se fait sans que les ouvriers soient exposés aux vapeurs d'aniline. Enfin la pulvérisation de la ma-

tière arsénicale qui déterminait, malgré toutes les précautions prises, des ulcérations des ailes du nez, des lèvres et des organes respiratoires, se trouve supprimée.

Traitement par voie humide. — La matière brute, parvenue dans les tonneaux, est traitée par l'eau bouillante, à raison de 300 kilogrammes de matière brute pour 1,500 litres d'eau légèrement acidulée par 3 kilogrammes d'acide chlorhydrique. L'ébullition est entretenue au moyen de barbotteurs. Au bout de quatre à cinq heures, la dissolution est complète; on coule et on filtre à travers de grandes chausses en drap de laine dans de vastes réservoirs en tôle d'une capacité de 8 à 10 mètres cubes, où le liquide peut être aussi chauffé par des jets de vapeur. Chaque réservoir contient ainsi environ 1,000 kilogrammes de matière brute. Le produit de la filtration, qui ne renferme plus de matières insolubles dans l'eau, contient le rouge d'aniline à l'état de chlorhydrate, d'arsénite et d'arséniate de rosaniline, et en outre une grande quantité d'acide arsénieux et arsénique. Il s'agit maintenant de transformer la totalité de la rosaniline en chlorhydrate de la même base et de séparer ce dernier de l'excès d'acide arsénique contenu dans la liqueur.

A cet effet, on ajoute au liquide, pour 200 kilogrammes de matière brute, 240 kilogrammes de sel marin par petites quantités à la fois. Il y a une double décomposition qu'on accélère par le barbottage de la vapeur, et il se forme du chlorhydrate de rosaniline d'un côté, et, de l'autre, de l'arsénite et arséniate de soude. Le chlorhydrate de rosaniline est insoluble dans une dissolution saline suffisamment concentrée; il se sépare donc et vient, en vertu de son moindre poids spécifique, se rassembler à la surface du liquide. On laisse refroidir, on recueille le chlorhydrate, et, au bout de quatre jours, on coule les eaux mères dans de grands réservoirs, où elles laissent déposer le peu de matière colorante qu'elles contiennent encore en suspension. Le chlorhydrate de

rosaniline ainsi obtenu est lavé à l'eau bouillante en petites quantités, afin d'enlever le sel marin dont il est imprégné et la presque totalité de sels arsenicaux qu'il retient encore. Il peut être ensuite livré directement à la consommation; pour certains usages; cependant il est préférable de lui faire subir une cristallisation.

Cristallisation. — On dissout le chlorhydrate obtenu dans l'eau bouillante, on filtre et on laisse cristalliser. Par le refroidissement la liqueur abandonne les cristaux sur des tiges en laiton disposées dans les cristallisoirs. On obtient de cette façon des cristaux très-nets de chlorhydrate. Au fond du cristallisoir on trouve un précipité cristallin qui peut servir à la transformation en violet ou en bleu de rosaniline.

Remarquons, en terminant, que, dans tout le cours du traitement par voie humide, les ouvriers ne sont plus exposés, comme dans l'ancien procédé, aux vapeurs acides quelquefois chargées d'arsenic et à l'aniline entraînée. Cela tient à ce qu'avant la coulée on a enlevé mécaniquement au moyen de la vapeur d'eau, la presque totalité de l'aniline non transformée, et qu'il n'y a plus d'ébullition de composés arsénicaux en présence d'une liqueur chlorhydrique concentrée. Dans ce procédé on n'opère qu'avec des liqueurs presque neutres. Il y a donc encore là un avantage évident au point de vue de l'hygiène.

§ 2. — Préparation de la rosaniline.

Le procédé que nous venons de décrire en détail ne permet d'obtenir la rosaniline qu'à l'état de chlorhydrate. Ce sel, quoique suffisamment pur pour être employé directement en teinture et en impression, ne peut satisfaire l'industrie en général. Une foule d'applications réclament des produits de qualité supérieure ne renfermant plus traces de matières arsenicales. Pour atteindre ce but, la préparation de la rosaniline libre devient nécessaire. Du reste, la production des dérivés

de cette substance exige souvent l'emploi de la base elle-même ou bien d'un sel autre que son chlorhydrate.

Il existe plusieurs méthodes permettant d'obtenir la rosaniline à l'état cristallisé. Elles reposent toutes sur la facilité avec laquelle les sels de cette base sont décomposés par une solution d'alcali et sur la propriété remarquable que possède la rosaniline d'être un peu soluble dans un excès de liqueurs alcalines. Industriellement, on se sert d'une solution de soude caustique, de chaux, quelquefois même d'ammoniaque.

Le chlorhydrate de rosaniline, dissous dans l'eau bouillante, est décomposé par un excès de la solution alcaline également bouillante. La quantité d'eau employée doit être suffisante pour que la totalité de la rosaniline reste à l'état de dissolution. L'ébullition ayant été continuée pendant plusieurs heures, on procède à la filtration, afin de séparer le peu de rosaniline précipitée. Par le refroidissement, la liqueur abandonne de magnifiques cristaux presque incolores de rosaniline.

Ce procédé simple, d'une exécution facile, exige malheureusement, par suite du peu de solubilité de la rosaniline, une très-grande quantité d'eau.

L'industrie ne devait pas être longtemps entravée par cette difficulté. En effet, il lui suffit d'opérer la décomposition du sel de rosaniline sous pression pour diminuer, non-seulement la quantité d'eau employée *d'une façon considérable*, mais encore pour accélérer notablement la marche de l'opération.

L'appareil qui sert à cette transformation est une grande marmite autoclave d'une capacité de 1 ou 2 mètres cubes, chauffée par de la vapeur circulant dans un double fond, et semblable en tout point à celles employées en teinture pour l'extraction des matières colorantes contenues dans les bois.

La dissolution s'opère sous une pression de deux à trois atmosphères et dure quatre ou cinq heures. Si le sel de rosaniline employé est très-pur, on laisse refroidir la marmite et on retire, au moyen d'un robinet placé à la partie inférieure de l'appareil, une bouillie de cristaux qu'on recueille sur des

feutres. Au contraire, si le sel n'est pas pur, la liqueur bouillante doit être filtrée. A cet effet, l'appareil est muni d'un gros tube descendant jusqu'à sa partie inférieure et communiquant directement avec l'extrémité d'un vaste entonnoir renfermant une série de filtres maintenus par des disques en tôle perforée. La pression de la vapeur dans la chaudière détermine l'ascension du liquide, qui traverse les filtres et s'écoule dans les cuves où la rosaniline cristallise par le refroidissement.

§ 3. — Acétate de rosaniline.

de le pr ı des sels de rosaniline ayant
dé d le nglais de 1862, nous nous
à t celui de l'acétate, dont la
e le ıs.
e, il faut que la rosaniline
soit, a pos ɜ, cristallisée ; mais si on em-
ploie de la rc niline amorphe, elle devra provenir au moins d'un sel bien cristallisé. En outre, on aura soin de la débarrasser complétement de l'excès d'alcali ayant servi à sa préparation, de la sécher, de la pulvériser complétement et de la traiter par l'acide acétique. Cet acide doit être entièrement cristallisable, d'une pureté parfaite et exempt surtout d'acide sulfureux ou sulfurique. Enfin on évitera de se servir des eaux calcaires. Ces précautions observées, on introduit dans un appareil en fonte émaillée, chauffé au bain-marie ou par la vapeur, la rosaniline sortant de l'étuve. L'acide acétique est ajouté peu à peu, et le mélange agité avec soin, de façon à obtenir une masse homogène. La couleur rouge brique de la rosaniline est immédiatement remplacée par le reflet vert de cantharides, caractéristique des sels de rosaniline. Pour faciliter la combinaison, on chauffe pendant quelque temps à 60 ou 70 degrés. On verse alors rapidement l'eau bouillante sur la combinaison semi-fluide, et on maintient pendant quelques minutes le liquide à l'ébullition.

La dissolution coulée dans des cristallisoirs placés dans un endroit frais, à température constante, laisse déposer au bout de deux ou trois jours, par le refroidissement, des cristaux magnifiques.

Les meilleures proportions sont :

Rosaniline.....	100 kilog.
Acide acétique cristallisable....	20 —

Pour dissoudre les 120 kilogrammes d'acétate de rosaniline, il faut ajouter 240 à 250 kilogrammes d'eau, qu'on aura eu soin de porter au préalable à l'ébullition. On obtient ainsi, en cristaux d'acétate, à peu près le poids de la rosaniline employée.

Il est facile de comprendre que lors du mélange d'acide et de rosaniline, la chaleur doive être ménagée, l'acide acétique distillant facilement; il en sera de même pour la dissolution de l'acétate dans l'eau, une ébullition prolongée entraînant une grande partie de l'acide et donnant naissance à des sous-sels qu'il est impossible de faire cristalliser.

L'acétate de rosaniline peut aussi être préparé en employant des sels de rosaniline impurs (arséniate, sulfate). Leur solution est décomposée, dans ce cas, par l'acétate de plomb. On obtient ainsi de l'acétate de rosaniline et de l'arséniate ou sulfate de plomb; malheureusement il se forme une laque de plomb et de matière colorante qui diminue beaucoup les rendements. Ce procédé est donc moins avantageux que le précédent (1).

§ 4. — Chrysaniline.

Les sels de rosaniline sont presque toujours accompagnés d'une matière colorante jaune, la chrysaniline (2); elle se rencontre souvent même dans les cristaux, et peut, lors-

(1) Voir, pour les autres sels, le rapport anglais de 1862, p. 337, édition française, *Moniteur scientifique*.

(2) La composition de la chrysaniline est représentée par la formule :

$$C^{20} H^{17} N^{3}.$$

qu'elle devient trop abondante, empêcher leur cristallisation. Le mélange de ces deux matières colorantes fournit des nuances plus rouges que la rosaniline pure, dont les teintes tirent toujours sur le violet ; aussi l'industrie s'en est-elle rapidement emparée : il avait ainsi sa place toute marquée. On le trouve dans le commerce sous le nom de fuchsine jaune ; il est surtout employé pour la teinture en grenat, nuance qui s'obtient directement sur le tissus par l'action du bichromate de potasse et de l'ammoniaque.

Il existe deux procédés de [illegible]aration de la chrysaniline; le plus usité, sur le continent, co[illegible]iste à faire cristalliser le mélange des deux corps dans [illegible]s solutions acides. La plus grande partie du sel de rosanili[illegible] dépose, tandis que la chrysaniline, souillée encore [illegible] de rosaniline, reste en dissolution dans les eaux [illegible]sont saturées par du carbonate de soude, puis préc[illegible] le sel marin.

Pour purifier c[illegible]plétem[illegible] la chrysaniline, le précipité est mis en contact avec du zinc et de l'acide chlorhydrique. Sous l'influence de l'hydrogène naissant, la rosaniline passe à l'état de leucaniline (1), qui se dissout en grande partie. On filtre et on répète ce traitement plusieurs fois, Le sel de chrysaniline est alors dissous dans l'alcool, filtré et précipité par un alcali.

En Angleterre, où le traitement de la matière brute diffère de celui que nous avons décrit et où la dissolution filtrée de la matière arsenicale brute dans l'eau bouillante est précipitée de suite par la chaux, la rosaniline se sépare directement de la solution alcaline à l'état cristallisé sans mélange de jaune, la chrysaniline restant avec le précipité calcique.

§ 5. — Traitement des résidus.

Les résidus provenant de la dissolution de la matière brute

(1) La rosaniline et ses dérivés se transforment sous l'influence des agents réducteurs, particulièrement la poudre de zinc, en bases incolores, appelées *leucanilines*. Cette propriété a été utilisée dans l'impression des tissus pour faire des enlevages sur les fonds colorés par ces couleurs.

dans l'eau légèrement acidulée, sont solides et pulvérulents. Ils se composent d'une petite quantité de rosaniline à l'état de chlorhydrate, d'arsénite et d'arséniate, d'acide arsénieux, de matières colorantes jaunes, violettes, et enfin de produits ulmiques.

Il faut en accumuler une certaine quantité pour que leur exploitation devienne avantageuse. L'opération qu'on leur fait subir en vue d'extraire la rosaniline est en tout point semblable à celle que nous avons décrite lors du traitement de la matière brute qui les a fournis : épuisement par l'eau bouillante faiblement acidulée, décantation ou filtration, enfin précipitation de la dissolution par le sel marin.

Reste encore à dire quelques mots sur le traitement des résidus dont on a retiré tous les sels de rosaniline et dont on se propose de séparer les autres matières colorantes, qui prennent toujours naissance simultanément avec la rosaniline. Ces matières, au nombre de trois, ont reçu le nom de violaniline, mauvaniline, et chrysotoluidine. Pour extraire ces trois corps, les résidus épuisés, aussi bien que possible, sont traités par un excès d'une solution étendue et bouillante de soude caustique de manière à les débarrasser complétement des sels arsénicaux; on filtre, la masse insoluble est lavée à l'eau bouillante et séchée (1). Pour isoler les matières colorantes basiques des produits ulmiques, on a mis à profit la solubilité des premières dans l'éther, la benzine et principalement l'aniline.

La masse desséchée est dissoute dans de l'aniline et chauffée à 100 degrés; une simple filtration retient les corps ulmiques, tandis que la dissolution renferme toutes les matières colorantes. En saturant la solution anilique par un acide, chlorhydrique ou acétique, on précipite la violaniline; la mauvaniline et la chrysotoluidine étant solubles dans l'excès du sel, il suffit de filtrer pour recueillir, d'une part, la violani-

(1) G. de Laire et Ch. Girard, brevet d'invention pris le 21 février 1867, sous le n° 75101.

line et, d'autre part, les deux dernières substances. En étendant d'eau et ajoutant du sel marin à la liqueur, la mauvaniline est précipitée. Enfin une dernière filtration permet de la séparer de la chrysotoluidine restée en dissolution. En saturant le sel d'aniline par un alcali et distillant l'aniline au moyen de la vapeur d'eau, la chrysotoluidine se retrouve au fond de l'alambic.

Dans cet état, les trois nouvelles matières colorantes ne sont pas encore complétement pures. On achève de les purifier par des dissolutions et par des précipitations successives.

Les sels de la mauvaniline sont solubles dans l'eau et teignent en magnifique violet-mauve, ceux de chrysotoluidine en jaune, enfin ceux de violaniline, qu'il faut dissoudre dans l'alcool, en bleu-noir présentant des reflets violacés. C'est depuis cette année seulement que l'industrie a tenté de tirer parti de ces nouvelles matières colorantes.

§ 6. — Traitement des eaux mères. Régénération de l'acide arsénique.

On donne le nom d'eaux mères aux liquides ayant servi à la dissolution du produit brut arsenical, et de laquelle on a précipité la matière colorante, soit par la soude, soit par le sel marin. Elles renferment généralement de grandes quantités d'arsénite et d'arséniate de soude, de chlorure de sodium et des sels organiques.

Inutile de faire remarquer combien leur composition les rend dangereuses et quel embarras, par conséquent, elles constituent pour les fabricants du rouge d'aniline.

Dès le début de cette industrie, qui consomme, dans certaines usines, plus de 1,000 kilogrammes d'acide arsénique par jour, les Conseils d'hygiène se sont préoccupés de remédier aux accidents que pouvait causer l'écoulement de ces eaux mères dans les cours d'eau, les rivières et les fleuves. Une des premières prescriptions exigeait qu'on les dirigeât dans des puits perdus ; mais quelques accidents démontrèrent

bientôt l'inefficacité de cette mesure. On tenta alors de précipiter à l'état insoluble les acides arsénieux et arséniques existant dans ces liqueurs. On se servit à cet effet de lait de chaux, auquel on ajoutait souvent un sel de fer (sulfate ferreux). Cette seconde tentative n'eut pas plus de succès que la première. La double décomposition, malgré tout le soin qu'on peut y apporter, ne s'effectue jamais d'une façon complète; elle est toujours entravée par la présence des sels organiques et ammoniacaux contenus dans les eaux mères.

Il fallut donc encore abandonner ce procédé et en trouver un plus efficace.

La seule méthode qui ait, jusqu'à présent, donné, au point de vue hygiénique, une solution radicale du problème, consiste à évaporer les eaux mères. Les frais que cette opération entraîne pourraient être atténués par la vente du mélange des sels arsenicaux aux fabricants d'acide arsénieux ou arsénique. Si l'on n'adopte pas ce procédé, il ne reste plus qu'à réduire les eaux mères à un volume moindre et à les jeter dans l'océan.

Dans ces derniers temps, on a essayé de régénérer directement l'acide arsénique contenu dans ces liqueurs, soit libre, soit combiné à la soude. Pour atteindre ce résultat, il suffit d'évaporer les eaux mères en présence d'une quantité d'acide chlorhydrique ou sulfurique équivalente à la soude combinée aux acides arsenicaux. Par des évaporations et cristallisations successives, on obtient, d'une part, les sels de soude correspondant à l'acide employé, et de l'autre une solution d'acide arsénique. Ces tentatives faites sur une petite échelle n'ont pas encore été consacrées par la pratique. Les difficultés que nous venons de signaler, résultant des propriétés toxiques de l'acide arsénique, font désirer qu'on trouve bientôt un autre réactif pour la transformation de l'aniline en matières colorantes. Du reste, malgré les avantages qu'il présente au point de vue de l'économie, ses inconvénients ont empêché qu'il ne remplaçât complétement les agents primitivement employés;

En Allemagne, par exemple, quelques fabricants, parmi lesquels nous citerons M. Jordan (de Berlin), se servent encore du nitrate mercureux. D'après les renseignements que nous avons recueillis, ce réactif, employé dans des conditions convenables, donnerait les mêmes rendements que l'acide arsénique. Par ce procédé, on retrouve à la fin de l'opération, non-seulement le mercure à l'état métallique, mais encore l'acide nitrique sous forme de nitrate de chaux. Le produit que M. Jordan livre au commerce sous le nom de rubis, exempt d'arsenic, est assez recherché.

CHAPITRE V.

MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DE LA ROSALINE.

—

§ 1. — Matières bleues et violettes obtenues par phénylation.

Le bleu d'aniline figurait à l'Exposition de 1862 : il était, dès cette époque, largement exploité dans l'industrie. Ce fait qu'il dérive de la rosaniline, par la substitution de trois équivalents de phényle ou de toluyle, à trois atomes d'hydrogène, fait capital et qui contient toute son histoire scientifique, se trouve déjà relaté dans le rapport anglais de cette époque. Depuis, on a reconnu que les substances violettes qui se produisent en même temps que la rosaniline triphénylique ou tritoluylique, ne sont pas de simples mélanges de rouge et de bleu, mais bien des corps définis, correspondant à des degrés intermédiaires de phénylation ou de toluylation. Nous nous bornerons à indiquer les procédés rationnels qui permettent de fabriquer ces diverses couleurs, et, comme le bleu ou rosaniline triphénylique est de beaucoup la plus importante, nous commencerons par décrire celui qui sert à l'obtenir.

1° *Bleu.* — Dans la préparation du bleu comme dans celle du rouge, la nature de l'aniline commerciale, les proportions de phénylamine et de toluylamine (1) qu'elle renferme, exercent une influence notable sur le produit qu'on obtient. Avec une aniline commerciale, riche en phénylamine, le bleu est surtout constitué par la rosaniline triphénylique; il contient, au contraire, plus de rosaniline tritoluylique, lorsque c'est la toluylamine qui est en plus grande quantité. Les rosanilines triphénylique et tritoluylique n'ont point exactement les mêmes solubilités; elles possèdent des nuances différentes, et généralement on préfère celle de la rosaniline triphénylique : la pratique a démontré de plus que la phénylamine transformait la rosaniline en bleu, plus rapidement qu'une aniline commerciale contenant beaucoup de toluylamine; le produit, dans le premier cas, se purifie plus facilement et exige des traitements moins nombreux, pour donner un bon résultat, que dans le second.

Il faut donc employer de l'aniline aussi pure que possible; celle qui a distillé dans la préparation du rouge, et qu'on connaît sous le nom d'échappés, convient parfaitement pour la fabrication du bleu, lorsqu'elle a été au préalable convenablement rectifiée. (Voir préparation de la rosaniline, page 242.)

La théorie ne fournit aucune indication sur l'espèce des sels de rosaniline qui doivent être employés de préférence

(1) L'action de l'aniline sur la rosaniline est exprimée par les équations suivantes :

$$\underbrace{C^{20}H^{21}N^{3}O}_{\text{Rosaniline.}} + \underbrace{C^{6}H^{7}N}_{\text{Aniline.}} = \underbrace{C^{20}H^{20}(C^{6}H^{5})N^{3}O}_{\text{Rosaniline monophénylique, (Violet rouge).}} + \underbrace{H^{3}N}_{\text{Ammoniaque.}}$$

$$\underbrace{C^{20}H^{20}(C^{6}H^{5})N^{3}O}_{\text{Rosaniline monophénylique, (Violet rouge).}} + \underbrace{C^{6}H^{7}N}_{\text{Aniline.}} = \underbrace{C^{20}H^{19}(C^{6}H^{5})^{2}N^{3}O}_{\text{Rosaniline diphénylique, (Violet bleu).}} + \underbrace{H^{3}N}_{\text{Ammoniaque.}}$$

$$\underbrace{C^{20}H^{19}(C^{6}H^{5})^{2}N^{3}O}_{\text{Rosaniline diphénylique, (Violet bleu).}} + \underbrace{C^{6}H^{7}N}_{\text{Aniline.}} = \underbrace{C^{20}H^{18}(C^{6}H^{5})^{3}N^{3}O}_{\text{Rosaniline triphénylique, (Bleu).}} + \underbrace{H^{3}N}_{\text{Ammoniaque.}}$$

pour obtenir le bleu, mais l'expérience a prouvé que le choix n'était point indifférent. En général, les sels à acides organiques se prêtent mieux à la substitution que les sels à acides minéraux.

L'acétate, le valérianate, le benzoate de rosaniline sont, de tous, les plus généralement employés. Il est toujours facile d'arriver à n'opérer la phénylation que sur ces sels, sans être cependant pour cela obligé de les préparer préalablement. Il suffit d'ajouter au mélange d'aniline et du sel de rosaniline choisi, de l'acétate de soude, du valérianate de soude, etc., ou de l'acide acétique, benzoïque, valérianique.

Relativement aux proportions suivant lesquelles on doit faire réagir l'aniline sur le sel de rosaniline, la pratique industrielle a montré qu'il convenait, pour assurer la régularité des opérations, de modifier les quantités indiquées par la théorie. On doit, en effet, employer des poids d'aniline triples environ de ceux qui seraient, d'après le calcul, suffisants pour phényler complétement la rosaniline employée. En effet, pour passer à l'état de rosaniline triphénylique, 301 (1 molécule) de rosaniline exigent 279 (3 molécules) d'aniline, ou 100 grammes de rosaniline, 92,6 d'aniline, et industriellement on prend de 2 à 3 kilogrammes d'aniline pour 1 kilogramme de rosaniline.

Cet excès d'aniline, qui peut sembler énorme au premier abord, a deux effets également utiles ; premièrement, il permet d'obtenir une dissolution parfaitement fluide, une masse tout à fait homogène pendant toute la durée de la réaction, et, en second lieu, de maintenir une température constante dans l'intérieur de l'appareil, et d'autant plus voisine du point d'ébullition de l'aniline que la quantité de cette substance est plus considérable.

On doit, à la fin de l'opération, retrouver un peu plus de la moitié de l'aniline mise en réaction. Le fabricant qui négligerait de la recueillir augmenterait beaucoup ses prix de revient. De là la nécessité d'opérer dans un appareil distillatoire, ou

mieux, dans un appareil muni d'un cohobateur bien organisé.

Ces observations préliminaires faites, nous donnerons la description du procédé qui sert à fabriquer le bleu; il comprend deux parties essentiellement différentes. Dans la première on phényle la rosaniline, et dans la seconde on purifie le résultat de cette phénylation.

Phénylation de la rosaniline. — L'appareil dont on se sert est une cornue en fonte émaillée, d'une capacité d'environ 20 litres, qu'on chauffe dans un bain de paraffine. Elle se compose de deux pièces, le col et le cylindre, réunies au moyen de vis de pression. Le col de la cornue doit être assez élevé afin de faciliter la cohobation de l'aniline. Quelques fabricants lui adaptent même un cohobateur pour maintenir le même excès d'aniline jusqu'à la phénylation complète du sel de rosaniline. La cornue est munie d'un agitateur mécanique dont l'axe se meut dans un tube permettant de faire passer un courant de vapeur.

On introduit dans cet appareil :

Acétate de rosaniline, 5 kilogrammes.
Aniline, 10 kilogrammes.

on chauffe et l'on s'assure, au moyen d'un thermomètre, qui plonge dans la cornue, que la température reste voisine de 190°. L'opération dure environ deux heures. Au moyen de prises d'essai successives, on s'assure de sa marche et du moment où elle est enfin terminée. Un artifice commode consiste à plonger une baguette dans la cornue; on la retire et on fait avec elle un trait sur une assiette de porcelaine; on ajoute alors une goutte d'un mélange d'acide acétique et d'alcool. La trace doit être parfaitement bleue, et d'un bleu pur. S'il y a une auréole rouge trop prononcée, l'opération n'est pas encore terminée; si cette auréole, au lieu d'être d'un rose vif et franc, présente une teinte fauve, brune ou gris-verdâtre, l'opération

a été poussée trop loin pour obtenir un bon bleu. Ces essais permettent à l'opérateur dont l'œil est un peu exercé d'apprécier assez exactement le degré d'avancement de la réaction, et le laissent maître de l'arrêter au point qui correspond à la nuance cherchée. Dans une opération bien faite, et avec de bonnes proportions, le bleu doit rester dissous dans l'excès d'aniline, et la réaction terminée, la masse doit se présenter sous la forme d'une matière à peine fluide, mais parfaitement homogène. On enlève alors la cornue au moyen de poulies, et on défait les vis qui fixent le chapiteau de la cornue sur la chaudière de manière à pouvoir couler le contenu de celle-ci.

Purification. — Le produit de l'opération que nous venons de décrire est traité différemment suivant la qualité des produits commerciaux qu'il s'agit de préparer. Ils sont en très-grand nombre, mais ils peuvent tous se ramener à trois catégories bien tranchées :

Bleus directs ;
Bleus purifiés ;
Bleus lumière.

Bleus directs. — Pour cette espèce, le traitement de la masse brute est des plus simples. Il se réduit à séparer du bleu formé l'excès d'aniline. Pour cela deux moyens : l'un qui consiste à l'entraîner mécaniquement par la vapeur d'eau; l'autre à l'enlever par des lavages méthodiques aux acides dilués. Le produit peut alors être livré directement au commerce.

Bleus purifiés. — Plusieurs méthodes permettent de l'obtenir; la masse brute résultant de la phénylation est additionnée d'alcool. Elle est ensuite coulée par petits filets dans de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. Il se forme alors du chlorhydrate d'aniline qui reste dissous dans la liqueur en même temps que l'excès de rosaniline non complétement phé-

nylée, tandis que le bleu se précipite. On le recueille alors sur un filtre et on le lave plusieurs fois à l'eau bouillante acidulée, pour enlever des matières brunes et fauves et ce qui peut rester encore de sels d'aniline et de rosaniline. Toute l'efficacité de cette méthode provient, on le voit, d'abord du grand état de division auquel on amène le bleu, et ensuite de la propriété que les solutions aqueuses faiblement alcoolisées, mais contenant beaucoup de sels d'aniline, ont de dissoudre toutes les matières étrangères qui l'accompagnent.

Bleus lumière. — On appelle bleu lumière un bleu tout à fait privé de violet et qui conserve aux rayons de la lumière artificielle une nuance franchement bleue. Ce n'est autre chose qu'un sel de rosaniline triphénylique parfaitement pur. Pour l'obtenir on prend un bon bleu purifié, tel qu'il résulte du traitement précédent. Après quelques lavages à l'alcool chaud, on dissout le résidu réduit en poudre fine dans l'alcool bouillant. On filtre cette dissolution. A la liqueur claire on ajoute de l'ammoniaque, ou mieux une dissolution alcoolique de soude caustique. Tout le bleu se précipite à l'état de base. Lorsque l'alcool ammoniacal ou sodique est complétement refroidi, on recueille sur un filtre la rosaniline triphénylique. Elle est lavée à l'eau bouillante une fois ou deux, puis traitée par la quantité nécessaire de l'acide dont on veut former le sel. On voit que cette marche est extrêmement simple; elle donne des résultats satisfaisants.

On a employé et on emploie encore un autre procédé plus compliqué. On dissout, en se servant de cornues émaillées à double fond, le bleu purifié dans un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique. On porte ce liquide à l'ébullition; une partie de l'alcool distille, on laisse alors refroidir. Comme le chlorhydrate de rosaniline triphénylique pur est moins soluble que les mêmes sels des autres matières qui l'accompagnent, c'est lui qui se dissout le dernier et se dépose le premier.

On sépare du liquide le bleu qui s'est déposé. En répétant ce traitement plusieurs fois, on arrive à avoir le bleu assez pur.

Dans ces derniers temps ont s'est attaché à diminuer autant que possible les quantités d'alcool nécessitées par les méthodes précédentes, en le remplaçant en partie et même en totalité par l'aniline. La moindre volatilité de cette dernière rend son emploi plus économique.

Les eaux-mères de tous les traitements successifs de purification doivent être rassemblées et conservées avec soin. Elles contiennent du chlorhydrate d'aniline, des matières colorantes rouges, violettes, marron, jaunes. Dans le cas où l'on a employé l'acide benzoïque, on le retrouve également dans ces eaux. On les distille dans un alambic sur de la chaux. L'alcool passe d'abord, puis l'aniline entraînée mécaniquement par la vapeur d'eau, et il reste dans l'alambic un résidu de benzoate de chaux et des matières colorantes.

Bleus solubles. — La rosaniline triphénylique forme, comme l'a observé M. Nicholson, avec l'acide sulfurique un véritable acide conjugué semblable à l'acide sulfindigotique et qui est très-soluble dans l'eau, même froide.

Pour le préparer on prend :

Sulfate de rosaniline triphénylique...	100 kilogrammes.
Acide sulfurique ordinaire.....	400 —

On chauffe ce mélange pendant une heure et demie environ, en ayant soin de ne pas dépasser une température de 140 ou 150°. On laisse alors refroidir, et on ajoute de l'eau environ huit à dix fois le poids de l'acide employé. Il faut verser l'eau petit à petit dans la dissolution sulfurique du bleu, qu'on agite constamment. Le bleu se précipite ainsi à l'état très-divisé ; on le recueille sur un filtre, et on le lave jusqu'à ce que les eaux commencent à se colorer en bleu, ce qui indique que la masse n'est plus acide : car l'acide sulfoconjugué bleu est insoluble dans une eau acide ; puis on le sèche, au moyen

d'une turbine, d'une essoreuse, ou en le laissant égoutter. On introduit le précipité sec dans un vase en fonte émaillée, on ajoute un léger excès d'ammoniaque, et on chauffe. Le sel coloré vient surnager à la surface en masse dorée ; on la recueille, on la concasse, et après qu'elle a été séchée et pulvérisée, elle est prête à être livrée au commerce (1).

§ 2. — Violets phényliques.

Violets phényliques. — Jusqu'ici nous n'avons parlé que de la rosaniline triphénylique (bleu de rosaniline) ; nous n'aurons que peu de chose à ajouter à ce qui précède pour les produits incomplétement substitués : la rosaniline mono et diphénylique, mono et ditoluylique. Jusqu'à présent elles n'ont point été industriellement séparées ni isolées, faute d'une méthode suffisamment précise. Les substances qui, dans le commerce, portent le nom de violet impérial rouge, de violet impérial bleu, sont des mélanges de rosaniline, de rosaniline monophénylique, diphénylique et triphénylique, dans lesquels dominent pour la première les termes inférieurs de phénylation et pour la deuxième les termes supérieurs.

Il n'existe pas de procédé bien distinct, à proprement parler, pour produire chacune de ces deux espèces de violets ; il n'est donc par rare que des opérations commencées dans le but d'obtenir du violet rouge aient fini par donner du violet bleu. On se sert pour la préparation des violets phényliques des mêmes appareils que pour la fabrication du bleu ; la manière d'opérer est en tout semblable à celle que nous avons indiquée pour cette substance, avec cette différence que la proportion d'aniline employée pour phényler un certain poids de rosaniline, est beaucoup moindre lorsqu'il s'agit d'obtenir le

(1) D'après des recherches récentes, l'acide sulfoconjugué de la rosaniline triphénylique et ses sels ont la composition suivante :

Acide $C^{20} H^{16} (C^6 H^5)^3 N^3, (H^2 SO^4)^2 H^2 SO^4$,
Sel de sodium $C^{20} H^{16} (C^6 H^5)^3 N^3, (H^2 SO^4)^2 Na^2 SO^4$.
Sel de barium $C^{20} H^{16} (C^6 H^5)^3 N^3, (H^2 SO^4)^2 Ba SO^4$

violet que quand on veut arriver au bleu. De plus, la durée de l'opération est bien plus courte.

La découverte des monamines secondaires des séries phénylique et toluylique (1), et de procédés permettant de les préparer facilement, ont suggéré l'idée de fabriquer le bleu de rosaniline en oxydant un mélange de diphénylamine et de phényltoluylamine (2). La matière colorante bleue ainsi formée est purifiée par des moyens analogues à ceux que nous venons de rapporter. Ce procédé commence à être exploité industriellement.

Le progrès accompli dans la fabrication des bleus et des violets phényliques se traduisent moins par l'abaissement des prix de revient, abaissement important, mais qui dépend surtout de la diminution de valeur des matières premières, que par une amélioration considérable dans la nuance de ces substances. Elle est due aux appareils employés dans cette fabrication et à la connaissance de la véritable nature de la réaction, qui a permis au fabricant de combiner d'une manière plus rationnelle les procédés de production et de purification des bleus et violets de rosaniline.

Matières violettes obtenues par méthylation et éthylation. — Les recherches scientifiques qui établirent la réelle constitution du bleu ne servirent pas seulement, comme nous venons de l'exposer, à faire progresser cette fabrication spéciale, elles eurent encore ce résultat de conduire à la découverte et ensuite à la production industrielle de nouvelles matières colorantes non moins belles, non moins importantes que les précédentes. Nous trouvons là encore un exemple des avantages que l'industrie peut tirer de la solution d'un problème

(1) Ch. Girard et G. de Laire, brevet du 21 mars 1866, n° 70,876.

(2) L'équation suivante rend compte de cette réaction :

$$\underbrace{C^{12}H^{11}N}_{\text{Diphénylamine.}} + 2\underbrace{C^{13}H^{13}N}_{\text{Phényltoluylamine.}} + 3O = \underbrace{C^{20}H^{18}(C^{6}H^{5})^{3}NO}_{\text{Rosaniline triphénylique.}} + 2H^{2}O$$

purement théorique. L'analyse bien faite du bleu, en montrant qu'il dérivait de la rosaniline par un procédé de substitution qu'on n'avait pas encore employé (phénylation par l'aniline (1), faisait naître immédiatement l'idée de soumettre cette base aux procédés de substitution ordinairement employés en chimie. On fit donc réagir sur elle les iodures de méthyle, d'éthyle, et en général les iodures et les bromures à radicaux alcooliques, et, de cette façon, furent engendrées les rosanilines méthyliques, etc., qui portent dans le commerce le nom générique de violets Hofmann (2).

La première condition de l'exploitation de ces nouvelles réactions était la production en grand de l'iodure de méthyle ou d'éthyle, substances depuis longtemps connues comme des réactifs précieux, mais qui n'avaient jamais été utilisées dans l'industrie. Les quelques difficultés qui se rencontrèrent au début furent rapidement levées par la pratique journalière. Aujourd'hui la préparation de ces iodures s'exécute sans peine et sans danger (3).

On distingue dans le commerce deux espèces de violet Hofmann : un violet rouge et un violet bleu. Leurs modes de préparation sont sensiblement les mêmes ; il n'y a d'autres différences importantes que dans les proportions des réactifs employés.

(1) Voir la note de la page 252.

(2) Hofmann, patente anglaise du 24 mai 1863. Brevet français du 11 juillet.

(3) Procédé de préparation de l'iodure d'éthyle :

On introduit dans un grand alambic en fonte émaillée, chauffé au moyen d'un double fond et communiquant avec un réfrigérant dont le serpentin est en cuivre rouge :

Alcool.....	60 kilog.
Phosphore rouge.....	10
Iode.....	100

L'iode et l'alcool sont mis ensemble, et le phosphore rouge ajouté par petites parties. On laisse le tout en contact quarante-huit heures et on distille. Lors de l'introduction du phosphore rouge, si la réaction devient trop tumultueuse, un gros robinet placé au-dessus de l'alambic permet de verser sur ce dernier une grande quantité d'eau.

Les rendements obtenus ainsi sont sensiblement égaux à ceux indiqués par la théorie.

Lorsqu'on n'opère qu'à la pression ordinaire, l'appareil dont on se sert est un alambic chauffé à la vapeur au moyen d'un double fond. Afin que l'iodure de méthyle ne l'attaque pas, il doit être en cuivre rouge. Il communique d'un côté avec un serpentin, de l'autre avec un appareil à cohober. Au moyen de robinets convenablement disposés, on peut établir ou interrompre à volonté les communications entre l'alambic et le cohobateur, l'alambic et le serpentin. Un trou d'homme permet de charger l'appareil ou de le nettoyer, et un tube en cristal placé entre l'alambic et le cohobateur donne la possibilité de surveiller la condensation et, par suite, la manière dont l'opération se comporte.

1° Pour faire le violet rouge on prend :

Rosaniline.....	10 kilogrammes.
Alcool.....	100 litres.
Iodure de méthyle ou d'éthyle...	10 kilogrammes.
Hydrate de potasse ou de soude.	10 kilogrammes.

On chauffe deux heures environ.

2° Pour le violet bleu on prend :

Rosaniline.....	10 kilogrammes.
Alcool.....	100 litres.
Iodure de méthyle..... ...	20 kilogrammes.
Hydrate de potasse ou de soude.	10 kilogrammes.

Nous indiquons ces dosages dont la pratique a confirmé l'excellence ; mais il est évident qu'il peut y en avoir beaucoup d'autres. Ces proportions correspondent à peu près, pour le numéro 1, à 2 molécules d'iodure d'éthyle pour 1 de rosaniline ; pour le numéro 2, à 4 molécules d'iodure de méthyle pour 1 de rosaniline. Avec l'iodure de méthyle, on obtient à quantités égales un produit plus bleu et dont la solubilité dans l'eau est plus grande que lorsqu'on s'est servi de l'iodure d'éthyle. Si l'on pousse l'action de l'iodure de méthyle sur la rosaniline jusqu'à ses dernières limites, il se forme une matière bleue verdâtre qui a été utilisée récemment par la

teinture pour produire des nuances vertes, et dont nous parlerons au paragraphe concernant les verts dérivés de la rosaniline.

La matière colorante qui résulte de l'exécution du procédé que nous venons de décrire est un iodhydrate d'éthyl ou de méthyl-rosaniline. Pour la purifier, on distille les iodures alcooliques et l'alcool qui sont en excès. On la soumet ensuite à plusieurs lavages à l'eau bouillante, afin d'enlever l'iodure de potassium formé, ainsi que l'excès de potasse caustique. Lorsqu'elle est complétement lavée, on la reprend par l'acide dont on veut obtenir le sel. Les sels de méthyl ou d'éthyl-rosaniline (1) sont tous solubles dans l'alcool, l'esprit de bois, l'acide acétique, les acides minéraux. Un très-grand nombre, particulièrement le chlorhydrate, l'acétate, sont solubles dans l'eau pure. Un excès de sel marin, de sulfate de soude, ou, en général, d'un sel neutre quelconque, les précipite de leurs dissolutions aqueuses. Les iodhydrates de méthyl-rosaniline, d'éthyl-rosaniline sont insolubles ou très-peu solubles dans l'eau, soit à froid, soit à chaud.

Aujourd'hui la teinture exige que les sels qu'on lui livre soient solubles dans l'eau ; mais au début de la production de ces matières, elle se contentait de substances solubles dans l'alcool seulement. Les fabricants de couleurs d'aniline trouvaient plus avantageux de vendre l'iode, qu'ils laissaient dans leurs produits et qui avait un poids considérable, au prix de l'éthyl-rosaniline. L'iode valait à cette époque 24 à 25 francs le kilogramme, tandis que la matière colorante se vendait 300 francs le kilogramme. C'est ce qui explique pourquoi, lors de leur apparition dans l'industrie, les violets méthyliques ou éthyliques étaient généralement insolubles dans

(1) Parmi les sels de méthyl et d'éthyl-rosaniline, il y en a deux qui sont remarquables par la facilité avec laquelle ils cristallisent. Ce sont précisément les deux iodhydrates qui ont les formules suivantes :

$C^{20} H^{16} (C H^3)^3 N^3, H I$ iodhydrate de triméthyl-rosaniline.
$C^{20} H^{16} (C^2 H^5)^3 N^3, 2 H I$ iodhydrate de triéthyl-rosaniline.

l'eau. Maintenant, au contraire, par des traitements alcalins convenablement exécutés, on a soin de transformer la totalité de l'iode en iodure alcalin, qu'on recueille et d'où l'on peut ensuite retirer l'iode.

M. Perkin, en 1865, a proposé de remplacer les iodures de méthyle ou d'éthyle pour la fabrication des violets par une solution alcoolique de bromure de thérébène.

C'est ici le lieu de mentionner une matière colorante violette qui a fait son apparition dans l'industrie au mois d'août 1866, et qui figure à l'Exposition sous le nom de violet de Paris. Ce violet, par la manière dont il se comporte en teinture, par ses réactions, par ses propriétés chimiques, sa solubilité dans les divers dissolvants, ne se différencie en rien des violets éthyliques ou méthyliques. D'après MM. Poirrier et Chappat, il est fabriqué de la manière suivante : On commence par remplacer de l'hydrogène substituable dans l'aniline commerciale par de l'éthyle ou du méthyle. Le résultat est de la méthyl ou de l'éthyl-aniline qu'on traite par un des nombreux agents, le bichlorure d'étain entre autres, qui servent à transformer l'aniline en rosaniline; le produit obtenu est le violet de Paris (1). Les différences qui existent entre ce procédé et celui au moyen duquel on fabrique la méthyl et l'éthyl-rosaniline, ne sont pas de nature à exclure l'identité des produits préparés en les exécutant l'un et l'autre (2).

Comme on le voit, le procédé breveté de MM. Poirrier et Chappat est double. Il comprend, d'une part, la fabrication des dérivés éthyliques et méthyliques de l'aniline, et, de l'autre, la transformation de ces monamines secondaires en matières colorantes violettes. La méthode qu'ils ont adoptée

(1) Poirrier et Chappat, brevet du 16 juin 1866.

(2) On sait, en effet, que, antérieurement au brevet de MM. Poirrier et Chappat, on était parvenu, en oxydant un mélange de diphénylamine et de ditoluylamine, à reproduire la rosaniline phénylique. Cette réaction est de même ordre que celle indiquée par MM. Poirrier et Chappat. Il est donc probable que l'oxydation d'un mélange de méthyl-aniline et de méthyl-toluydine doit donner de la rosaniline triméthylique.

pour produire la méthyl et l'éthyl-aniline est celle qu'avait indiquée M. Berthelot (1) pour produire d'une manière générale les monamines à radicaux alcooliques. C'est un nouvel exemple du passage des méthodes scientifiques dans l'industrie ; et, chose remarquable, de toutes celles qui avaient été employées pour la préparation des alcalis méthyliques et éthyliques, celle-ci, qui semblait la moins pratique dans le laboratoire, est la seule qui soit devenue industrielle.

La publication de ces procédés a donné lieu à une réclamation de la part de M. Lauth (2), qui a fait remarquer que, dès février 1861, M. E. Kopp (3) avait appelé l'attention des chimistes sur les nuances de plus en plus violettes des produits de substitution méthyliques et éthyliques du rouge d'aniline, et que lui-même (4) avait obtenu, en juillet de la même année, un très-beau violet par l'oxydation de la méthyl-aniline, au moyen d'un des agents qui servent à tranformer l'aniline en rouge.

§ 3. — Vert d'aniline.

Il y a deux espèces de vert d'aniline : le vert obtenu par l'action de l'aldéhyde sur la solution sulfurique de la rosaniline, et le vert qui résulte de l'action de l'iodure de méthyle sur la rosaniline. Nous parlerons successivement de chacun d'eux en suivant l'ordre chronologique.

Vert à l'aldéhyde.— Le vert d'aniline fut breveté en octobre 1862 pour M. Usèbe, mais sa découverte est antérieure de quelques mois. Elle est due à un concours de circonstances assez curieux pour mériter d'être rapporté, bien qu'il ne soit pas sans exemple dans l'histoire des développements des arts

(1) Berthelot, *Production des alcalis ethyliques et méthyliques par le chlorhydrate d'ammoniaque.* (*Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, tome XXXVIII, page 63.)
(2) Lauth, *Moniteur scientifique.* Décembre 1866, page 1082.
(3) E. Kopp, Compte rendu, 25 février 1861; t. LII, page 363.
(4) Lauth, *Moniteur scientifique.* Juillet 1861, page 336.

et des sciences. Le récit qui va suivre nous a été fait par l'auteur même de la découverte.

Un teinturier s'occupait, comme tous ses confrères à cette époque, des couleurs d'aniline. Il étudiait, entre autres, une réaction qui venait d'être signalée par M. Lauth à la fin de 1861 : celle de l'aldéhyde sur la solution sulfurique du rouge d'aniline. Dans cette réaction, il se produit une matière qui colore ses dissolutions en bleu, extrêmement fugace. M. Lauth avait renoncé à utiliser pratiquement cette matière colorante. C'est précisément le bleu qui se produit dans ces circonstances que M. Cherpin cherchait à appliquer sur la soie ou la laine, mais sans succès. Ses essais infructueux se renouvelaient sans cesse, épuisant sa bourse, mais non sa patience; il n'abandonnait point la partie. Un jour cependant, découragé par le peu de réussite des dernières expériences sur lesquelles il avait fondé les plus grandes espérances, il était sur le point de renoncer à la conquête de ce bleu insaisissable, lorsque l'idée lui vint d'aller confier ses peines à un vieil ami, un photographe. Chagrin raconté est à moitié passé, dit le proverbe. Cherpin allait l'éprouver, et recevoir la récompense de sa foi persévérante et de sa confiance dans la vertu consolatrice de l'amitié. Il trouve le photographe, son ami; il lui fait part de l'objet de toutes ses préoccupations, de ses recherches et de ses tentatives malheureuses.— Fixer le bleu, est-ce là toute la difficulté ? dit le photographe; mais c'est la chose du monde la plus simple. Vous n'avez donc pas essayé l'hyposulfite de soude? — L'hyposulfite de soude? mon Dieu, non! est-ce qu'il fixera ma couleur? — Mais certainement; l'hyposulfite de soude est le fixateur par excellence, et quand nous voulons fixer quelque chose en photographie, c'est toujours lui que nous employons.

La foi ne se donne pas, mais heureux ceux qui la possèdent! Cherpin essaya l'hyposulfite de soude; et quelles ne furent pas sa joie et son admiration pour la science chimique de son ami, lorsqu'il vit que son bleu s'était métamorphosé en un vert splendide et cette fois parfaitement stable. Nous

n'avons pas besoin d'ajouter que, dans ce cas, la manière d'agir de l'hyposulfite de soude est tout à fait différente de son action photographique, et que l'une ne pouvait en aucune façon faire prévoir l'autre.

Cette petite histoire contient sa moralité; elle montre, suivant nous, non pas l'effet du hasard, ceci ne serait que banal; car quelle est donc la découverte à laquelle le hasard n'a pas plus ou moins contribué, mais la puissance de la volonté, le pouvoir de la persévérance. Le hasard ne sert que deux espèces de personnes : celles assez instruites ou douées de facultés assez éminentes pour l'épier, le faire naître, le saisir et en profiter; et celles qui, par la patience, la persévérance, la volonté, le forcent à leur être utile avec l'aide du temps.

M. Usèbe perfectionna la découverte de M. Cherpin, et la rendit industrielle. Le vert produit par son procédé est fort beau et a été rapidement adopté par l'industrie de la teinture et de l'impression. Mais, malgré les efforts de M. Usèbe de Paris, et surtout de M. Müller de Bâle, il n'a pas pu devenir l'objet, comme le rouge ou le bleu d'aniline, d'une grande industrie chimique.

Cela tient à ce que la couleur préparée depuis un certain temps perd de sa fraîcheur et finit par se détruire. La plupart des teinturiers préparent donc eux-mêmes le vert qui est nécessaire à leur consommation, et ils ne le fabriquent qu'au fur et à mesure de leurs besoins.

Chaque teinturier a des proportions qu'il emploie de préférence.

La recette suivante est très-employée :

Rouge d'aniline.....	300	grammes.
Mélange formé de trois parties d'acide sulfurique et d'une partie d'eau.....	900	—
Aldéhyde.....	450	—

L'aldéhyde doit être ajoutée petit à petit dans la dissolution froide de sulfalte de rosaniline. Lorsque tout est versé, on

chauffe au bain-marie, jusqu'à ce que la masse soit bien homogène ; on retire de temps en temps avec une baguette en verre une goutte du mélange, que l'on jette dans de l'eau légèrement acidulée. Dès que l'on obtient une belle dissolution bleue verdâtre, on arrête la réaction.

On verse alors le tout dans 60 litres d'eau bouillante contenant en dissolution 900 grammes d'hyposulfite de soude cristallisé; on fait bouillir le mélange quelques minutes au moyen d'un jet de vapeur, et on filtre.

Tout le vert reste dans la dissolution, tandis que sur le filtre on a une espèce de matière colorante bleue grisâtre. Cette dissolution de vert préparée comme il vient d'être expliqué constitue un excellent bain de teinture pour la soie ou la laine, à condition d'être employée de suite. Certains fabricants de vert d'aniline emploient des proportions un peu différentes.

Ils dissolvent 1 kilogramme de sulfate de rosaniline pur et cristallisé dans 2 kilogrammes d'acide sulfurique ayant un poids spécial de 1.63 à 66°B. additionné de 500 grammes d'eau. Lorsque la dissolution est bien homogène, ils ajoutent 4 litres d'une solution alcoolique concentrée d'aldéhyde en trois ou quatre fois. Au bout d'une demi-heure, la réaction est à peu près complète ; on verse alors le mélange dans 100 litres d'eau contenant en dissolution 4 kilogrammes d'hyposulfite de soude; on fait bouillir environ dix minutes ; on filtre la liqueur pour séparer le bleu gris du vert, qui passe dans la dissolution.

Pour précipiter le vert on peut employer l'acétate de soude et le tanin ; on obtient ainsi un précipité qu'on peut sécher, mais qui se vend plus communément en pâte. L'impression seule en fait usage.

La plus grande incertitude règne encore sur la constitution chimique du vert d'aniline. Il est permis d'espérer la voir cesser bientôt. Le vert d'aniline est maintenant un produit industriel qui se fabrique en grand, et qui se purifiera de plus en plus. Après avoir posé un problème à la science sans lui donner les éléments nécessaires pour le résoudre, l'industrie tra-

vaille à combler cette lacune, et tout nous autorise à croire qu'elle est prête à y parvenir.

Vert à l'iodure d'éthyle. — Lorsqu'on traite par l'eau bouillante les violets méthyliques et éthyliques, une substance bleue verdâtre reste dans la dissolution. Les eaux sont additionnées de carbonate de soude qui précipite un peu de violet, tandis que le vert reste dissout. Pour le retirer, on additionne ces liqueurs d'une solution concentrée d'acide picrique. La matière colorante verte se précipite; on la recueille sur un filtre et on la lave deux ou trois fois à l'eau froide. C'est seulement depuis le commencement de l'année 1866 que les fabricants de matières colorantes artificielles ont commencé à utiliser cette nouvelle substance verte et à la livrer au commerce. Elle se vend généralement en poudre et est préférée pour l'application en teinture au vert préparé au moyen de l'aldéhyde. On n'a encore aucune notion sur sa composition chimique.

CHAPITRE VI.

DÉRIVÉS DE L'ANILINE A SÉCHER.

§ 1. — Mauvéine et ses dérivés.

L'histoire de la découverte de la mauvéine et des divers procédés au moyen desquels on la prépare ont été déjà donnés dans les rapports sur l'Exposition de 1862; il nous reste à mentionner que, depuis cette époque, on a déterminé sa composition (1).

(1) D'après M. Perkin (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 201). le violet est une base monoacide dont la composition est exprimée par la formule :

$$C^{27} H^{24} N^{4}.$$

Bleu. — On a essayé d'engendrer des produits de substitution au moyen de la mauvéine. En la soumettant à l'action de l'aniline, dans les mêmes conditions où l'on se place pour obtenir la rosaniline triphénylique, il se produit une substance bleue, mais dont la nuance n'est ni riche, ni agréable et dont l'industrie n'a pas essayé de tirer parti.

Gris. — En traitant par de l'aldéhyde une solution sulfurique de mauvéine, une matière colorante, qui teint les différentes espèces de tissus en gris de lin, prend naissance. Le mode d'application de cette substance est des plus faciles; malheureusement son prix de revient est assez élevé à cause de la valeur de la mauvéine, qui est encore de 100 francs par kilogramme. Cette raison empêcherait toujours les dérivés de la mauvéine d'acquérir une importance comparable à celle de la série de la rosaniline, lors même que leurs nuances, ce qui n'est pas, atteindraient la même perfection.

La constitution et la composition du gris d'aniline sont encore inconnues; elles n'ont été jusqu'à présent l'objet d'aucune étude scientifique. M. J. Castelhaz a pris un brevet pour le procédé de préparation suivant : on dissout 10 kilogrammes de mauvéine en pâte dans 11 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B. Après avoir ajouté dans le mélange 6 kilogrammes d'aldéhyde, on l'abandonne à lui-même pendant quatre ou cinq heures; on jette alors la masse dans l'eau. Le gris se dissout; on le reprécipite par un sel, et l'on répète ces dissolutions et précipitations alternatives deux ou trois fois pour achever de le purifier.

§ 2. — Marrons et bruns d'aniline.

Il existe plusieurs matières colorantes brun ou marron qui se fabriquent toutes au moyen de l'aniline commerciale, mais dont le mode de dérivation est encore obscur. On en connaît une première qui a été signalée en 1863 par

M. Perkin : c'est un produit secondaire de la réaction, qui donne naissance à la mauvéine; une seconde qui résulte de l'action d'un agent oxydant sur la ditoluylamine (1); et enfin une troisième qui résulte de l'action du chlorhydrate d'aniline sur un sel de rosaniline. Cette dernière ayant donné les applications industrielles les plus avantageuses, nous indiquerons son mode de préparation (2).

On chauffe à 240° quatre parties en poids de chlorhydrate d'aniline et une partie d'un sel d'aniline à acide minéral (les chlorhydrates, sulfates, phosphates donnent les meilleurs résultats) ; on maintient la masse à l'ébullition jusqu'à ce que la couleur, qui est d'abord d'un beau rouge violacé et ne semble subir en commençant aucune altération, passe brusquement au marron. L'opération dure une heure ou deux, et l'on reconnaît qu'elle touche à sa fin lorsqu'on voit apparaître des vapeurs jaunes qui se condensent dans les parties froides de l'appareil. La matière marron ainsi obtenue est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique. Elle est précipitée de ses dissolutions par les alcalis et les sels neutres en solution concentrée. Ces propriétés permettent de la purifier; elle est alors propre à la teinture et donne de fort belles nuances sur soie et sur peau.

§ 3. — Noir d'aniline.

Jusqu'à présent, le noir d'aniline n'est point un être chimique défini , une substance qu'on puisse produire isolément; ce n'est même point encore un produit qui ait reçu une forme commerciale. On est obligé de le produire directement sur les tissus, et, sauf quelques essais tout à fait récents pour l'appliquer à la teinture, aujourd'hui l'impression seule en a fait usage. Le noir d'aniline sort donc en

(1) Girard et de Laire, Comptes rendus de l'Académie, t. LXIII, p. 964.
(2) Girard et de Laire, brevet du 23 mars 1863.

quelque sorte de notre cadre, puisque sa fabrication n'est point l'objet d'une industrie chimique proprement dite; néanmoins son importance dans l'industrie des toiles peintes et son application plus ou moins prochaine, mais presque certaine, à la teinture, ne nous permettent point de le passer sous silence.

Le noir d'aniline a été rendu industriel par M. John Lightfoot d'Accrington, vers la fin de 1862, et breveté en France en janvier 1863. On peut dire qu'il existait déjà virtuellement dès l'année 1860 ; il se produisait en effet par le procédé décrit par MM. Crace Calvert, Charles Lowe et Samuel Clift, qui leur servait à obtenir des matières vert et bleu foncé.

Le procédé patenté de M. John Lightfoot présente cette particularité que la couleur noire n'existe pas au moment où l'on imprime le tissu, mais qu'elle se développe petit à petit sur la fibre par l'effet des réactions qui s'établissent entre les corps constituant le mélange, au contact de l'oxygène de l'air à une certaine température. Il consiste à imprimer le tissu avec un mélange de :

Chlorate de potasse	25	grammes.
Aniline	50	—
Acide chlorhydrique	50	—
Bichlorure de cuivre à degrés 1.44	50	—
Sel ammoniac	25	—
Acide acétique	12	—
Empois d'amidon	1	litre.

Le tissu imprimé et séché est exposé à l'air dans les chambres d'oxydation pendant deux jours environ. Après ce temps, on lave dans une eau légèrement alcaline, et le noir qui s'est développé dans la chambre d'oxydation se trouve fixé ; l'acide du sel d'aniline détermine la décomposition du chlorate de potasse, et, en même temps, le bichlorure de cuivre réagit sur l'aniline. Comme résultat de la réaction, il se produit le noir d'aniline, qui est complétement insoluble et reste fixé sur le tissu.

La nouvelle couleur, d'abord accueillie avec faveur, fut immédiatement appliquée en Suisse et en Allemagne, en Angleterre et en France; mais bientôt elle fut presque partout abandonnée, à cause des graves inconvénients qu'elle présentait dans la pratique, préparée de cette manière.

La grande quantité de bichlorure de cuivre qu'elle contient fait qu'elle attaque énergiquement les râcles et les rouleaux en acier et en fer dont on se sert en impression et qu'elle affaiblit la fibre du tissu. De plus, son extrême acidité empêche qu'on puisse la garder quelque temps à la température ordinaire, sans qu'elle se décompose. La réaction se produit avant l'impression, et, dès lors, il n'y a plus fixation de noir.

Un grand nombre d'industriels et de chimistes essayèrent de modifier la formule de l'inventeur et de remédier aux difficultés de son emploi. Chaque imprimeur ajouta un corps quelconque au mélange prescrit par M. Lightfoot et eut son procédé particulier, parfait à ses yeux, et qu'il eût soin, sans grand dommage pour personne, de tenir le plus secret possible.

C'est seulement en janvier 1865 que M. Lauth est parvenu à corriger les principaux inconvénients que présentait le noir d'aniline produit par le procédé de M. Lightfoot, en substituant tout simplement le sulfure de cuivre au bichlorure de cuivre. Ce sulfure se transforme en sulfate par l'action oxydante de l'acide chlorique, du chlore ou d'un des dérivés chlorés qui résultent de l'action du chlorate de potasse sur le chlorhydrate d'aniline. On se trouve dès lors dans les conditions du procédé Lightfoot, avec cette différence que le sel de cuivre soluble n'existe pas dans la couleur, avant son application sur l'étoffe; qu'il ne se forme que petit à petit sur le tissu, en même temps que le noir d'aniline, et pour se détruire aussitôt; que, par conséquent, il ne peut attaquer ni les râcles, ni les rouleaux, ni affecter considérablement la solidité de la fibre textile. A ces avantages, il faut ajouter que la couleur préparée avec le sulfure de cuivre se conserve assez long-

temps et qu'elle est d'une oxydation facile. Grâce à ce perfectionnement, le noir d'aniline est devenu d'un usage tout à fait industriel, et, bien qu'il faille encore une certaine habileté pour l'employer et éviter certains accidents sur les étoffes que l'on imprime, il est maintenant d'une application générale.

Les proportions ordinairement employées sont les suivantes:

On chauffe et l'on « cuit » ensemble, d'un côté :

Eau	500 grammes.
Amidon	1000 —
Sulfure de cuivre	250 —

De l'autre côté :

Eau	1850 grammes.
Amidon grillé	1200 —
Dissolution de gomme adragante	1 litre.
Chlorhydrate d'aniline	800 grammes.
Chlorhydrate d'ammoniaque	100 —
Chlorate de potasse	300 —

On laisse refroidir et l'on mélange à froid ; l'application se fait comme d'habitude. Le noir se développe dans les chambres d'oxydation, sous la double influence des agents oxydants employés, de l'oxygène de l'air et d'une température comprise entre 20 et 30 degrés. Au bout de vingt-quatre heures, on lave le tissu.

La nature du sel d'aniline qui entre dans le mélange n'est point indifférente : l'acétate, pas plus que le citrate d'aniline, n'est propre à donner le noir, et, jusqu'à présent, les imprimeurs n'ont employé avec succès que le chlorhydrate ou le nitrate. Plus le sel d'aniline est acide, plus le noir est intense et se développe rapidement ; malheureusement les inconvénients de l'acidité trop grande de la couleur, au point de vue de la solidité de la fibre et des ustensiles métalliques dont on se sert, obligent à n'employer que des sels d'aniline plutôt neutres qu'acides.

En variant le procédé qui donne le noir d'aniline, on a déjà

obtenu d'autres nuances qui s'en rapprochent plus ou moins. Ainsi, avec la recette suivante, due à M. Sacc :

Eau	300	grammes.
Farine	36	—
Chlorate de potasse	15	—
Acétate de cuivre	15	—
Acide nitrique	10	—
Aniline	20	—

on obtient des tons bruns et olive très-solides.

Le noir d'aniline peut entrer comme élément plus solide que le campêche ou le fer dans des couleurs composées et permettre d'obtenir ainsi un grand nombre de nuances. Il supporte parfaitement la teinture en garance et toutes les opérations destinées à produire les rouges et les roses garancés. Il est inaltérable dans les bains les plus acides ou les plus alcalins; il résiste à la plupart des oxydants et à toutes les températures usitées dans les chambres de vaporisation et d'oxydation : il peut donc être associé à toutes les couleurs métalliques vapeur. Cependant l'action de la vapeur verdit légèrement le noir.

En résumé, on peut dire que le noir d'aniline est très-supérieur à tous les autres noirs employés en impression. Ce serait un service immense à rendre à l'industrie que d'indiquer les moyens de le rendre applicable à la teinture des draps (1). Jusqu'à présent, il a montré peu d'affinité pour la laine; il se fixe en revanche parfaitement et sans mordants sur les fibres végétales.

On ne connaît aucun dissolvant capable d'enlever à un tissu le noir d'aniline qui y a été fixé; on peut dire qu'il est complétement indélébile.

Au mois d'août 1865, M. Paraf avait recommandé la formule suivante comme donnant un très-beau noir et n'affaiblissant pas le tissu :

(1) Depuis l'impression de ce rapport, nous avons appris que M. Jules Persoz avait trouvé un procédé permettant de teindre en noir d'aniline tous les tissus de laine et de coton.

Sel d'aniline (chlorhydrate).
Chlorate de potasse.
Acide hydrofluosilicique.

Quelque temps après, M. Rosenstiehl indiquait à son tour un mélange de chlorate d'ammoniaque et de chlorhydrate d'aniline comme donnant un très-beau noir.

Ces recettes, en effet, produisent une très-bonne couleur, mais à condition d'appliquer les couleurs avec un rouleau de cuivre ou de bronze. Lorsqu'on imprime les mélanges que nous venons d'indiquer avec une planche ou un rouleau de bois, en s'arrangeant de façon à éviter absolument la présence du cuivre, on n'obtient plus qu'un bleu sale. Mais si, à cette couleur, qui ne donne qu'un gris bleuâtre, on ajoute du cuivre en quantités croissantes, depuis un milligramme jusqu'à 1,5 grammes, le gris fonce de plus en plus, et l'on finit par obtenir un très-beau noir. Il paraît résulter de cette expérience, due à MM. Lauth et Rosenstiehl, que le cuivre est un élément essentiel du noir d'aniline.

M. C. Kœchlin, qui s'est beaucoup occupé du noir d'aniline, n'était pas de cet avis. Il croyait que le cuivre n'était point un des éléments de constitution du noir d'aniline. Il pensait que celui qu'on trouve toujours par l'incinération d'un tissu imprimé en noir d'aniline n'existait là simplement qu'à l'état de mélange, et que, en lavant convenablement le tissu dans les liqueurs acides, on pouvait, sans altérer le noir, enlever complétement le cuivre.

Suivant le même chimiste, on préparerait un noir identique à celui qui se produit sur les tissus en faisant bouillir le mélange suivant :

Aniline	100	grammes.
Acide chlorhydrique	100	—
Ferrocyanure de potassium	50	—
Chlorate de potasse	50	—
Eau	4000	—

Au bout de trois ou quatre jours de macération (l'auteur ne

dit pas si c'est à froid ou à chaud), il faut filtrer pour recueillir le résidu, le laver à l'eau, l'épuiser ensuite à l'alcool, puis le traiter par un acide et enfin par une eau légèrement ammoniacale.

Il n'est nullement démontré que la matière ainsi obtenue soit bien identique au noir produit sur les tissus avec le concours d'un sel de cuivre. Il n'est pas du tout démontré non plus que le noir d'aniline soit une substance unique. Au contraire, d'après M. E. Kopp, ce serait un mélange de plusieurs matières colorantes, d'éméraldine, d'azurine et de toutes les couleurs qui se produisent lorsqu'on oxyde un mélange d'aniline et de toluidine. Mais cette dernière opinion est à son tour très-discutable, et on peut lui objecter qu'il est singulier de voir, comme c'est en effet le cas, un mélange qui ne possède aucune des propriétés chimiques de ses corps constituants. Les dissolvants du rouge, du violet, du bleu, du vert, du jaune, ne dissolvent pas le noir. Ses affinités pour les fibres végétales ou animales sont inverses de celles que présentent les couleurs que nous venons d'énumérer.

En résumé, l'histoire chimique du noir est encore à faire, et tout ce qu'on sait de lui se borne à la connaissance d'un petit nombre de ses propriétés.

Il est complétement insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, le savon bouillant, les alcalis, les acides. Il est un peu soluble dans les sels d'aniline. Il est d'un noir velouté très-riche; les acides le font passer au vert et les alcalis ramènent la nuance primitive. Le bichromate de potasse étendu augmente l'intensité de sa nuance; plus concentré, il la fait roussir. Le chlore et les hypochlorites alcalins détruisent le noir à la longue. Cependant, suivant M. C. Kœchlin, lorsque l'action du chlorure de chaux sur le noir d'aniline n'a pas été trop prolongée, que sa teinte n'a pas été détruite complétement, mais qu'elle a été dégradée jusqu'au grenat roux seulement, il se passe un phénomène assez curieux. La nuance noire primitive reparaît peu à peu avec le temps et

finit par recouvrer la même intensité qu'elle avait avant d'être soumise à l'action du chlorure de chaux.

CHAPITRE VII.

DÉRIVÉS DU PHÉNOL.

§ 1. — Acide phénique ou carbolique.

Découvert par Runge (1), il y a plus de quarante ans, dans l'huile de goudron de houille, et étudié depuis d'une manière toute spéciale par Laurent (2), l'acide phénique n'est devenu l'objet d'une production industrielle que vers 1840, date où ce dernier publiait les résultats de son remarquable travail. En effet, la presque totalité de la créosote consommée vers cette époque dans le commerce n'était que de l'acide phénique plus ou moins pur; il provenait presque exclusivement, au moins pour l'Allemagne, de l'usine de M. E. Sell, à Offenbach. Mais c'est surtout à M. C. Calvert, de Manchester, qu'appartient le mérite d'avoir le premier fabriqué ce corps à l'état cristallisé et d'avoir de cette façon largement contribué à faciliter et à propager les applications multiples dont l'acide phénique est susceptible.

Les progrès réalisés dans la manufacture des couleurs dérivées de l'aniline ne pouvaient pas rester sans influence sur la production de l'acide phénique, les huiles qui en renferment la plus grande quantité constituant pour ainsi dire des produits secondaires, lors de l'extraction des hydrocarbures employés par l'industrie anilique.

La préparation de l'acide phénique cristallisé ne présente aucune difficulté, si l'on a soin, pendant la distillation de l'a-

(1) Runge (1834), *Ann. de Poggend.*, XXXI, 69, XXXII-308.
(2) A. Laurent, *Ann. de chim. et de phys.* (3e s.), t. III, p. 95.

cide brut, de recueillir séparément la fraction qui passe entre 160 et 190 degrés. Ce produit est traité par la soude caustique, et le phénate de soude est décomposé ensuite par l'acide sulfurique. L'huile obtenue de cette façon ne contient que très-peu d'acide crésylique et presque plus de naphtaline. Par des rectifications successives, on obtient un produit bouillant à 180 degrés et qui cristallise facilement par le froid.

Par suite de la plus grande production de ce corps, qui s'élève, nous assure-t-on, à plus de douze tonnes par semaine, les prix de l'acide phénique ont énormément baissé; la valeur du produit varie, du reste, avec son point de fusion. L'acide phénique fondant à 15 degrés coûte 1 fr. 80 cent. le kilogramme; celui dont le point de fusion est à 34 degrés vaut 2 fr. 20 cent. le kilogramme; enfin celui qui ne fond qu'à 41 degrés s'élève à 10 francs le kilogramme.

Parmi les nombreux emplois de l'acide phénique, c'est surtout celui qui a rapport à la fabrication des matières colorantes qui nous intéresse. Nous signalerons pourtant quelques autres applications de cet acide.

A l'état brut, il est en usage pour la préservation des bois destinés à la construction des traverses de chemin de fer et des navires. Dans un état de pureté plus avancé, l'acide phénique est employé encore pour prévenir et arrêter la décomposition des matières dérivant du règne animal et végétal, facilement susceptibles de se putréfier. Il sert à l'injection des cadavres, à la préservation des peaux, des os et dans différentes phases de la fabrication des parchemins, des cordes à boyaux, des colles, des gélatines et enfin de la fonte des corps gras. Il est aussi utilisé avantageusement pour conserver la pâte à papier et la colle d'amidon. L'acide phénique joue encore un grand rôle dans la désinfection des eaux vannes, des déjections du tannage, des eaux provenant du rouissage du lin et du chanvre, des résidus liquides des féculeries, des amidonneries et des distilleries. Enfin cet acide est appliqué également avec succès à l'assainissement des

salles d'hôpitaux et de dissection, des cales de navire, des étables, des écuries, des abattoirs, des cabinets d'aisance et des galeries d'égout.

Mais la plus grande quantité, pouvant s'élever à la moitié de la production, est consommée à l'état presque complétement pur, pour la fabrication de l'acide picrique et de la péonine ou coralline.

§ 2. — Acide picrique.

La pureté et le bas prix auxquels on trouve aujourd'hui dans le commerce l'acide phénique cristallisé ont exercé une grande influence sur la fabrication de l'acide picrique. Il y a à peine six ou huit ans que la plupart des industriels trouvaient avantageux de préparer l'acide picrique en traitant la résine *xanthorrhea hastilis* ou l'huile brute des goudrons de houille par l'acide nitrique. Il est maintenant produit entièrement avec l'acide phénique cristallisé.

Les avantages réalisés par l'emploi de l'acide phénique cristallisé et pur ne consistent pas seulement dans la facilité avec laquelle s'opère la réaction, ni dans l'économie de l'acide nitrique dont la plus grande partie ne servait autrefois qu'à détruire les impuretés, mais surtout dans la facilité que présente la purification de l'acide picrique. Toutes les matières étrangères qui se produisaient, lors du traitement par l'acide nitrique de la résine de *xanthorrhea hastilis* ou de l'huile brute de houille, ayant complétement disparu, les rendements obtenus en acide picrique, lorsqu'on traite l'acide phénique pur, se confondent presque avec ceux indiqués par la théorie.

La préparation de ce produit se fait en introduisant, avec précaution et par petites quantités un filet d'acide nitrique dans l'acide phénique pur ou dans un mélange fait au préalable d'acide phénique et d'acide sulfurique, ou bien encore en attaquant par l'acide nitrique le sulfophénate de soude cristallisé.

L'acide picrique qu'on trouve dans le commerce est souvent mélangé avec des matières étrangères, telles que le sulfate de soude, le borax, l'acide oxalique, etc. Pour reconnaître cette falsification, on a proposé de traiter le produit par le benzol, qui dissout facilement l'acide picrique, tandis que la plus grande partie des corps étrangers restent à l'état insoluble.

La meilleure preuve des progrès réalisés dans la fabrication de l'acide picrique est la réduction de son prix. En 1862, le kilogramme de ce corps coûtait 25 à 30 francs ; aujourd'hui, il est offert à 10 francs.

§ 3. — Dérivés de l'acide picrique.

L'acide picrique est susceptible de quelques métamorphoses qu'on a cherché à utiliser pour les besoins de l'industrie tinctoriale.

Acide isopurpurique (1). — Sous l'influence du cyanure de potassium, l'acide picrique se transforme en un acide colorant rouge, dont le sel ammonique possède la même composition que la murexide. On l'a désigné sous le nom d'acide isopurpurique. A une certaine époque, on était disposé à considérer cette matière comme identique avec la murexide, mais des recherches nouvelles ont prouvé que les deux corps ne sont que des isomères.

La préparation des isopurpurates est déjà mentionnée dans le rapport sur l'Exposition universelle de 1862 ; aussi nous bornerons-nous à ajouter quelques renseignements que nous a fournis l'Exposition de 1867.

Suivant une communication de M. C.-A. Martins, on avait déjà commencé, il y a quelques années, à produire assez lar-

(1) La composition de l'acide isopurpurique est :

$C^8 H^5 N^5 O^6$ (Hlasiwetz),

ou bien : $C^8 H^3 N^5 O^5$ (Baeyer).

gement cette substance dans l'usine de MM. Roberts, Dale et Cie, à Manchester.

De nombreux échantillons furent adressés à cette époque aux principaux teinturiers de Glasgow pour faire des essais. Mais les nuances fournies par ce corps n'étant pas alors à la mode, le débouché qu'on en attendait resta limité. De nouvelles expériences paraissent avoir obtenu un résultat meilleur, surtout pour la teinture de la laine et des peaux. On peut affirmer que les échantillons de mérinos exposés par M. Casthelaz, à côté de son grenat soluble (isopurpurate), présentent des nuances assez belles et assez riches.

La facilité avec laquelle les isopurpurates détonnent par le moindre choc force à livrer ce produit sous forme de pâte renfermant toujours une certaine quantité d'eau. Lors des premiers essais tentés par MM. Roberts, Dale et Cie, une explosion terrible eut lieu dans leur laboratoire, où l'on triturait 4 à 5 kilogrammes d'isopurpurate de potassium. La violence de l'explosion fut telle que tous les appareils du laboratoire furent complétement brisés et que l'ouvrier qui exécutait cette opération fut jeté à terre. La pâte même ne présente pas encore toutes les garanties possibles de sécurité, car la dessiccation lui rend ses propriétés explosives. Pour remédier à ce grave inconvénient, M. Martins propose d'y ajouter une petite quantité de glycérine qui retient la matière toujours à l'état humide.

Le bas prix actuel de l'acide picrique permet de vendre ce produit en pâte (avec 50 pour 100 d'eau) à 11 ou 12 francs le kilogramme. Nous croyons pouvoir promettre, dans un avenir prochain, une consommation considérable à cette matière colorante; la tendance des teinturiers est, en effet, de remplacer de plus en plus les extraits des plantes et des bois par des combinaisons chimiques d'une pureté parfaite, qui présentent une composition constante, et fournissent, par conséquent, dans certaines conditions, toujours les mêmes teintes.

Acide picramique. — L'acide picramique (1) dérive aussi de l'acide picrique; il prend naissance lorsqu'on soumet ce dernier à l'action réductrice du sulfure d'ammonium. On a souvent et depuis longtemps essayé d'appliquer l'acide picramique en teinture; mais, quoique cette matière colorante possède un pouvoir tinctorial assez grand et résiste assez bien à l'action destructive de la lumière, elle n'a pas encore pu se faire une place dans la consommation.

§ 4. — Acide rosolique.

Ce nom, d'abord donné par Runge à une matière colorante rouge existant dans l'huile de goudron de houille, sert aujourd'hui à désigner une substance tinctoriale qui se forme par l'action des acides sulfurique et oxalique sur l'acide phénique. Il est généralement admis que cette substance est la même que celle obtenue par Runge.

La première publication au sujet de ce produit a été faite par MM. Kolbe et Schmitt, en 1861 (2), qui l'ont préparé en chauffant un mélange de 1 partie d'acide oxalique, 1 partie et demie de créosote et 2 parties d'acide sulfurique concentré. Dans une note adressée au Jury de la classe 44 (3), M. J. Persoz fait remarquer que la formation de l'acide rosolique par l'action des acides sulfurique et oxalique sur l'acide phénique avait été observée par lui déjà en 1859, et que MM. Guinon, Marnas et Bonnet, de Lyon, exploitaient industriellement, dès 1860, le procédé qu'il leur avait cédé.

Coralline et azuline. — L'acide rosolique, soumis à l'action

(1) La composition de l'acide picramique, d'après M. Aimé Girard, est :
$C^6 H^5 N^3 O^5$.

(2) Kolbe et Schmitt, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX, p. 169. La composition attribuée à l'acide rosolique par MM. Kolbe et Schmitt est :
$C^5 H^4 O$.

(3) Jules Persoz. *Acide rosolique, péonine (coralline) et azuline;* note adressée aux membres du Jury.

de l'ammoniaque sous pression, à une température de 150 degrés, se transforme en une matière colorante rouge, la péonine (coralline). Ce corps, chauffé à 180 degrés en présence de l'aniline, donne naissance à une matière tinctoriale bleue, appelée azuline. La découverte de ces deux matières colorantes, dont les procédés d'obtention ont été brevetés en 1862 pour MM. Guinon, Marnas et Bonnet, est due à M. Jules Persoz.

Les détails de fabrication révélés par le brevet ont été publiés dans le Rapport de l'Exposition de 1862; nous n'y reviendrons pas. Nous ajouterons seulement que l'expérience a montré que, pour obtenir les plus belles nuances et le meilleur rendement, il faut employer de l'acide phénique cristallisé et bouillant à une température constante de 184°, et de l'acide oxalique parfaitement sec.

L'acide rosolique qui se trouve dans le commerce se présente sous l'aspect d'une résine cassante à reflets de cantharide, ou en poudre fine d'une couleur rouge brunâtre.

Les expériences faites dans le but d'appliquer à l'industrie tinctoriale l'acide rosolique pur n'ont pas encore été couronnées de succès. Des deux produits colorants dérivés de l'acide rosolique, ce n'est que la péonine (coralline) qui a acquis une certaine importance industrielle.

Ses principaux emplois sont la teinture des soies, l'impression sur coton et la production de laques servant dans la fabrication des papiers peints et dans les couleurs lithographiques.

La matière colorante bleue qui se forme par l'action de l'aniline sur la péonine (coralline) ne se fabrique presque plus. Elle est actuellement remplacée dans le commerce par le bleu d'aniline.

CHAPITRE VIII.

DÉRIVÉS DE LA NAPHTALINE.

§ 1. — Jaune de naphtylamine.

Parmi les nombreux procédés qui ont été indiqués pour transformer la naphtaline en matière colorante, il n'y en a jusqu'à présent qu'un seul qui ait donné un résultat industriel. Ce procédé, que nous devons à M. C.-A. Martins, a permis d'obtenir une magnifique matière tinctoriale jaune, qui, en France, porte le nom de jaune d'or, et en Angleterre celui de jaune de Manchester.

La naphtaline prend naissance dans la distillation de la houille ; elle se trouve principalement dans les huiles lourdes qui restent après la séparation des hydrocarbures qui fournissent le benzol, le toluol et les phénols.

La quantité de naphtaline qui se produit dans la distillation de la houille paraît varier suivant la nature de cette dernière, et selon le mode de carbonisation suivi. Elle constitue un résidu dans les usines à gaz et surtout dans celles qui se livrent au traitement des goudrons, soit dans le but d'en extraire les hydrocarbures, soit dans celui de fabriquer les brais.

Par des procédés entièrement semblables à ceux que nous avons indiqués pour la transformation du benzol en nitrobenzol et en aniline, la naphtaline fournit la nitrophtaline et la naphtylamine, base analogue à l'aniline, et qui sert de point de départ à la production du jaune de Manchester. Pour la préparer, on ajoute à une solution neutre de chlorhydrate de naphtylamine du nitrate de soude jusqu'à ce que toute la naphtylamine soit transformée en diazonaphtol. La liqueur qui contient le chlorhydrate de diazonaphtol est mélangée avec de l'acide nitrique et chauffée jusqu'à ébullition. La

matière colorante jaune se sépare et vient surnager sous forme de petites aiguilles jaunes qu'on recueille avec une grande écumoire. Pour les purifier, on les dissout dans l'ammoniaque, et on filtre.

D'après les expériences de M. Martins, ce produit jaune est du binitronaphtol, qui est à la naphtaline ce que le binitrophénol est au benzol (1). Ce corps est un acide analogue à l'acide picrique ; il forme, avec les bases, des sels pour la plupart bien cristallisés et qui possèdent une couleur plus ou moins orangée.

L'acide binitronaphtylique est déjà employé assez largement dans la teinture de la laine et des cuirs; il sert aussi à colorer une foule d'autres substances, parmi lesquelles nous citerons les savons.

Cette substance colorante est remarquable par les nuances brillantes jaunes d'or qu'elle communique aux tissus et qui se distinguent très-nettement de celles obtenues avec l'acide picrique, ces dernières étant d'un jaune beaucoup plus vert. Là ne se borne pas l'avantage qu'elle présente sur l'acide picrique; les teintes qu'elle fournit peuvent être vaporisées, tandis qu'au contraire celles de l'acide picrique sont détruites par cette opération.

Jusqu'ici le prix très-élevé de l'acide binitronaphtylique (50 francs le kilogramme) s'est opposé à son adoption générale

(1)

Benzol	$C^6 H^6$	Naphtaline	$C^{10} H^8$
Phénol	$C^6 H^6 O$	Naphtol	$C^{10} H^8 O$
Binitrophénol	$C^6 H^4 (NO^2)^2 O$	Binitronaphtol	$C^{10} H^6 (NO^2)^2 O$

La transformation de la naphtylamine en binitronaphtol est exprimée par les équations suivantes :

$$\underbrace{C^{10} H^6 N}_{\text{Naphtylamine.}} + HNO^2 = 2 H^2 O + \underbrace{C^{10} H^6 N^2}_{\text{Diazonaphtol.}}$$

$$\underbrace{C^{10} H^6 N^2}_{\text{Diazonaphtol.}} + 2 HNO^3 = 2 N + H^2 O + \underbrace{C^{10} H^6 (NO^2)^2 O}_{\text{Binitronaphtol.}}$$

comme matière colorante; nous ferons pourtant remarquer que, à poids égal, son pouvoir tinctorial est de beaucoup plus considérable que celui de l'acide picrique.

§ 2. — Acides benzoïque et chloroxynaphtalique.

Dans ces dernières années, on a tenté quelques essais pour utiliser la naphtaline comme source d'acide benzoïque, substance qui, comme nous l'avons déjà vu (voir page 254), est souvent employée lors de la transformation de la rosaniline en matière colorante bleue. Ces expériences sont d'autant plus intéressantes qu'elles donnent naissance à la production de matières secondaires pouvant être appliquées en teinture et en impression. Jusqu'à présent, l'acide benzoïque avait été extrait soit de la résine du benjoin, soit de l'acide hippurique contenu dans l'urine des herbivores. On propose actuellement de le préparer par la décomposition de l'acide phtalique, dérivé de la naphtaline et connu par les recherches de Laurent et de M. de Marignac.

La composition des acides phtalique et benzoïque présente une relation très-simple : l'acide benzoïque contient les éléments de l'acide phtalique, moins une molécule d'acide carbonique. Il y a entre ces deux acides la même différence de composition qu'entre l'acide benzoïque et le benzol, carbure d'hydrogène qu'on peut engendrer en enlevant une molécule d'acide carbonique à l'acide benzoïque (1).

On savait déjà que l'acide phtalique soumis à l'action de la chaux, sous l'influence de la chaleur, se scinde en benzol et en deux molécules d'acide carbonique. Il était donc probable

(1)
$$\underbrace{C^8 H^6 O^4}_{\text{Acide phtalique.}} - CO^2 = \underbrace{C^7 H^6 O^2}_{\text{Acide benzoïque.}}$$
$$\underbrace{C^7 H^6 O^2}_{\text{Acide benzoïque.}} - CO^2 = \underbrace{C^6 H^6}_{\text{Benzol.}}$$

(et Gerhardt, et plus récemment M. Berthelot, l'avaient déjà indiqué) qu'on pourrait transformer l'acide phtalique en acide benzoïque, en arrêtant la réaction pour ainsi dire à moitié chemin.

M. Dusart (1) avait essayé de réaliser par l'expérience ce dédoublement; mais, bien qu'il eût obtenu, en distillant un mélange de phtalate et d'oxalate de soude avec la chaux, une petite quantité d'huile d'amandes amères, il n'avait pas réussi à transformer l'acide phtalique en acide benzoïque.

Depuis, cette réaction a été effectuée par MM. P. et E. Depouilly (2); ils emploient une molécule de phtalate bicalcique et une molécule de chaux hydratée; le mélange est maintenu pendant quelques heures à une température de 330 à 350 degrés. Le sel se trouve alors entièrement transformé en benzoate et en carbonate de chaux. Le benzoate de chaux est dissous dans l'eau, les liqueurs sont concentrées et l'acide benzoïque précipité par un acide.

Laurent, lors de son grand travail sur les dérivés de la naphtaline, publié de 1832 à 1845, avait décrit l'acide phtalique. Il l'obtenait en soumettant à l'acide nitrique les produits de substitution chlorée de la naphtaline. Voici maintenant le procédé auquel MM. P. et E. Depouilly se sont arrêtés: La naphtaline est traitée à froid par un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique; on obtient ainsi, en une seule opération, une grande quantité des quadrichlorures de naphtaline et de chloronaphtaline, avec une très-faible proportion de sous-chlorures. On se débarrasse de ces derniers par la presse. Le résidu solide, qui est un mélange de quadrichlorure de naphtaline et de quadrichlorure de chloronaphtaline, est attaqué par l'acide nitrique au bain-marie. Le premier se transforme en acide phtalique, et le second en chlorure de chloroxynaphtyle, qui, sous l'influence d'une température moins ménagée, donnerait aussi de l'acide phtalique.

(1) Dusart, *Comptes rendus de l'Académie*, t. LV, p. 44 (1862).
(2) P. et E. Depouilly, *Comptes rendus de l'Académie*, t. LX, p. 456.

Le mélange de chlorure, de chloroxynaphtyle et d'acide phtalique est repris par l'eau bouillante, qui enlève seulement l'acide phtalique.

Le chlorure de chloroxynaphtyle peut donner naissance à une belle substance cristallisée, d'un jaune orange très-brillant. C'est l'acide chloroxynaphtalique de Laurent. Pour obtenir cet acide, le chlorure de chloroxynaphtyle est traité par une dissolution alcoolique de potasse, qui le transforme et le dissout à l'état de chloroxynaphtalate de potasse (1).

La solution est séparée du résidu par décantation ou filtration et décomposée par un acide minéral; l'acide chloroxynaphtalique se dépose, mais à l'état encore impur. Pour le purifier, on le transforme en sel neutre de potasse qu'on traite par une solution d'alun, qui précipite une matière colorante brune différente de l'acide chloroxynaphtalique. La liqueur filtrée, précipitée par un acide minéral, laisse déposer ce dernier à l'état de poudre cristalline d'un jaune pâle, qui teint la laine sans mordant en rouge intense. Cette matière est très-belle et recevrait probablement une application assez considérable en teinture et en impression. Malheureusement, le procédé qui permet de l'obtenir est long, coûteux, et, par conséquent, le prix du produit élevé. En terminant, qu'il nous soit permis de diriger de nouveau l'attention des industriels sur l'acide chloroxynaphtalique, qui est peut-être appelé à

(1) $\underbrace{C^{10}H^{7}Cl^{5}}_{\text{Quadrichlorure de chloronaphtaline.}} + 3H^{2}O + 5O = 5HCl + \underbrace{C^{2}H^{2}O^{4}}_{\text{Acide oxalique.}} + \underbrace{C^{8}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide phtalique.}}$

$\underbrace{C^{10}H^{8}Cl^{4}}_{\text{Quadrichlorure de naphtaline.}} + 3O = 2HCl + H^{2}O + \underbrace{C^{10}H^{4}Cl^{2}O^{2}}_{\text{Chlorure de chloroxynaphtyle.}}$

$\underbrace{C^{10}H^{4}Cl^{2}O^{2}}_{\text{Chlorure de chloroxynaphtyle.}} + 2KHO = H^{2}O + KCl + \underbrace{C^{10}H^{4}KClO^{5}}_{\text{Chloroxynaphtalate de potasse.}}$

jouer un rôle important dans l'histoire des matières colorantes artificielles.

Dans son *Traité de chimie organique*, Gerhardt (1) a signalé la relation très-simple qui existe entre la composition de l'acide chloroxynaphtalique et de l'alizarine, principale matière colorante de la garance. En effet, en substituant au chlore de l'acide chloroxynaphtalique son équivalent d'hydrogène, on arrive à la formule de l'alizarine (2). Toutes les expériences qu'on a faites jusqu'ici pour effectuer cette importante transformation ont échoué; on a même exprimé des doutes (3) sur la possibilité de l'exécuter jamais : néanmoins, tout espoir de la voir se réaliser ne doit pas être encore abandonné.

CHAPITRE IX.

DIFFÉRENTS USAGES DES MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DE LA HOUILLE.

Ces usages sont nombreux. Bien qu'ils ne consomment pas des quantités aussi importantes que la teinture, ils ne laissent pas que de mériter notre attention. Il est toujours intéressant de suivre les efforts tentés par l'industrie, pour adapter aux besoins les plus variés chaque nouvelle substance qui vient enrichir son domaine, pour multiplier ses applications et la forcer ainsi à livrer toute la somme d'utilité qu'elle renfermait virtuellement en elle.

Depuis 1862, la papeterie se sert de grandes quantités de couleurs d'aniline, soit pour azurer ses pâtes, soit pour les teindre, soit enfin pour la coloration superficielle du papier une fois terminé. Leur solubilité dans l'eau en a rapidement

(1) Gerhardt, *Traité de chimie organique*, t. III, p. 478.

(2) Acide chloroxynaphtalique $C^{14} H^{5} Cl O^{3}$
Alizarine $C^{14} H^{6} O^{3}$.

(3) Voir aussi Schützenberger, *Traité des matières colorantes*, t. II, p. 53.

propagé l'usage. Aujourd'hui, elles ont remplacé presque complétement toutes les matières qu'on employait avant leur apparition, telles que l'outremer, différents oxydes métalliques, les extraits de bois, etc. De toutes les couleurs d'aniline, la plus usitée en papeterie est le bleu d'aniline soluble. On s'en sert, soit en l'introduisant directement en solution aqueuse dans la pâte du papier, soit au moment de l'encollage.

Beaucoup d'objets de papeterie sont décorés au moyen de ces couleurs, tels que les abat-jour en papiers opaques imitant la porcelaine. On les fabrique en imprimant sur une feuille de papier ordinaire un dessin au moyen d'une laque en couleur d'aniline, dissoute dans un sel d'aniline. On décalque ensuite sur une feuille de papier fortement albuminé et mouillé. La couleur est enlevée et fixée par l'albumine; on obtient la reproduction du dessin primitif avec des teintes fondues d'un effet agréable.

La plupart des pains à cacheter, des poudres à sécher l'encre (sable, sciure de bois), sont colorés avec des couleurs d'aniline. Certaines encres de couleur, et particulièrement les encres rouges et violettes, sont fabriquées au moyen des sels de rosaniline et de rosaniline méthylique. Ce sont généralement des solutions aqueuses additionnées d'une quantité suffisante de gomme ou de dextrine, et contenant un peu de glycérine. Quelquefois, mais rarement, elles sont formées au moyen de laques tenues en suspension.

On a composé également des encres typographiques avec ces substances. Un premier procédé employé dans ce but consiste à dissoudre les couleurs dans de l'alcool tenant en dissolution une résine, et à précipiter le tout par l'eau. Le précipité séché est broyé avec une quantité convenable de vernis et de blanc de zinc ou de baryte; un second consiste à mélanger au vernis de l'amidon teint avec la couleur d'aniline; un troisième, à précipiter un sel de matière colorante par un alcali, de façon à obtenir la base. Le précipité desséché est

dissout dans l'acide oléique, puis mélangé à un vernis lithographique exempt de plomb.

On utilise les couleurs d'aniline pour la fabrication des laques destinées à l'industrie des papiers peints, à la peinture à l'aquarelle, à la coloration des dessins, et particulièrement des photographies. Pour ces dernières, elles présentent l'avantage d'être parfaitement transparentes, de laisser voir les plus petits détails et de contracter une combinaison intime avec le papier albuminé adopté en photographie. On les prépare en profitant de la propriété qu'elles possèdent de se combiner à certains oxydes métalliques ou à d'autres substances, telles que le kaolin, l'amidon, le tanin. A cette fin, on précipite un sel soluble de matière colorante par un sel métallique soluble également, mais dont l'oxyde forme, avec l'acide du sel de la première, une combinaison insoluble ; ou bien encore, en précipitant des dissolutions mélangées de matière colorante et de sel minéral par l'ammoniaque ou le carbonate de soude. Les plus belles laques s'obtiennent lorsque la précipitation des sels de rouge, de violet et de bleu, est faite en présence de l'acide benzoïque. L'amidon, le kaolin, l'alumine, introduits dans des dissolutions de matières colorantes, les décolorent rapidement, en absorbant toute la couleur qu'elles contiennent, et se teignent pour ainsi dire comme des tissus de soie ou de laine. Le tanin précipite admirablement le rouge d'aniline de ses dissolutions aqueuses, et forme avec lui une laque insoluble d'un beau rouge carminé. On associe quelquefois le sulfate d'alumine au tanin. Voici comment on procède : le sulfate d'alumine est saturé par le carbonate de soude, de manière à neutraliser exactement la liqueur sans la précipiter. On ajoute alors la dissolution de matière colorante et on précipite par le tanin. Enfin, au moyen de déchets de laines (tontisses), que l'on teint par les procédés ordinaires dans les diverses nuances que fournissent les couleurs d'aniline, on obtient des espèces de poudres fort employées dans la fabrication des papiers peints veloutés. La plupart de ces laques,

mélangées avec des huiles siccatives ou des vernis, peuvent servir aussi à préparer des encres d'impression.

L'imitation des laques sur bois, présentant le reflet métallique que possèdent ces couleurs à l'état solide, se fait en immergeant les bois dans les dissolutions alcooliques concentrées et chaudes de couleurs d'aniline. Ces bois sont ensuite séchés rapidement dans un courant d'air chaud. On les enduit alors d'un vernis transparent obtenu au moyen du copal dissous dans l'éther. La matière colorante, à cause de son insolubilité dans ce véhicule, conserve tout son éclat et se trouve protégée contre l'humidité et les frottements par la pellicule adhérente, dure et insoluble, que le vernis a abandonnée en séchant.

Dans ces derniers temps, ces procédés ont été appliqués à la teinture et à la coloration des chapeaux de paille et à la reproduction des feuillages artificiels. On opère d'une façon analogue à celle que nous venons de décrire pour laquer les bois.

Les couleurs d'aniline servent également à la décoration des verroteries, des porcelaines à bon marché, destinées exclusivement aux objets d'ornementation. L'application de ces couleurs se fait de la manière suivante : elles sont dissoutes dans des vernis transparents et appliquées au pinceau ; on les revêt d'un vernis résineux transparent et insoluble dans l'eau. Les objets ainsi décorés imitent les émaux, mais n'en ont ni la qualité, ni la solidité. Dans cette catégorie d'applications secondaires, il en est une qui consomme des quantités importantes de couleurs : c'est la décoration des globes et des verres destinés aux illuminations et aux fêtes publiques. Elle se fait de la manière suivante : on trempe le globe dans une dissolution d'albumine, de sang, ou de gélatine ; au bout de quelques instants, on le retire, on le laisse sécher et on le passe ensuite dans un bain de teinture. On obtient ainsi un globe présentant le même éclat que les verres coloriés au cobalt ou à la pourpre de Cassius.

L'imitation des perles et des pierres précieuses se fait par les mêmes procédés, mais employés avec plus de soin. On opère d'une façon analogue pour la coloration de la nacre, de

l'ivoire, des os et d'autres substances d'origine animale, qui d'ailleurs peuvent, jusqu'à un certain point, se combiner directement avec la matière colorante.

La parfumerie a eu aussi recours aux couleurs d'aniline pour colorer ses essences, ses savons, ses cold-creams, ses pommades, ses poudres de riz, ses fards. L'application de ces produits à ces divers usages était indiquée tout naturellement, et une fois l'utilité admise (utilité fort contestable) des fards et des onguents, dont le beau sexe aime à s'enlaidir, on est forcé de convenir que l'introduction des couleurs d'aniline dans cette branche d'industrie a rendu un véritable service. Elles ont remplacé des substances métalliques : préparations de mercure, de bismuth et de plomb, presque toutes funestes au point de vue de l'hygiène. Mais, comme il ne faut détruire les illusions de personne, nous n'entrerons pas dans de plus amples détails sur ce sujet plein de mystère.

Pour abréger cette énumération, un peu trop longue déjà, d'industries employant les couleurs d'aniline, nous nous bornerons à citer l'azurage du linge, la coloration des bougies, des allumettes chimiques, la coloration des vinaigres blancs pour imiter les vinaigres de vin, et enfin la fabrication du sirop de groseille en Amérique.

Un dernier mot sur une application scientifique toute récente. Le rouge, le bleu et le violet d'aniline en dissolution dans l'eau ou l'eau alcoolisée sont utilisés journellement par les micrographes pour imbiber les tissus dont ils colorent inégalement les éléments anatomiques, de sorte que quelques-uns de ces éléments deviennent plus visibles à l'aide du microscope. On employait dans le même but du carmin en dissolution dans l'ammoniaque, mais les couleurs d'aniline sont préférées dans bien des cas où la délicatesse des tissus ne résisterait pas à l'action de l'ammoniaque.

On se sert également (procédé M.-C. Legros) du rouge, du bleu et du violet pour colorer du collodion qu'on injecte dans les vaisseaux de l'homme ou des animaux. Cette injection est très-

pénétrante; elle s'insinue dans les capillaires les plus déliés. En même temps, les couleurs conservent tout leur éclat, sans nuire pour cela à la transparence des tissus. Les pièces injectées de cette manière se conservent très-bien dans la glycérine. Ajoutons encore qu'on peut employer cette injection à froid, et qu'elle permet aux pièces anatomiques de sécher rapidement.

CHAPITRE X.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

Le nombre total des fabricants de couleurs dérivées de la houille et des matières premières servant à les obtenir qui ont pris part à l'Exposition de 1867 est de trente-deux. Il se divise comme il suit : quatorze pour la France, douze pour l'Allemagne, trois pour l'Angleterre, deux pour la Suisse, un pour l'Amérique.

C'est surtout dans la section française que se trouve représentée l'industrie des matières premières, telles que : huiles de houille, benzines, anilines. En effet, sur les quatorze exposants qu'elle compte, huit figurent comme producteurs de ces substances ; ce sont : la Compagnie Parisienne d'éclairage et de chauffage par le gaz, MM. Dehaynin, Coblentz, Coupier, Bobeuf, Collas, Vedles, Casthelhaz. Tous ont leurs usines à Paris et dans les environs; les deux derniers joignent à la fabrication de l'aniline celle des produits tinctoriaux artificiels. Les six autres fabricants limitent leur exploitation aux seuls produits tinctoriaux dérivés de l'aniline, du phénol ou de la naphthaline; ce sont : la Compagnie *la Fuchsine*, MM. Guinon, Marnas et Bonnet, Lucien Picard, Prunier, à Lyon, MM. Poirrier et Chappat, à Paris, et Tellier, près de Lille.

Les trois exposants anglais, MM. Calvert, Lowe, Demuth, ne nous offrent que des matières premières ou des matières

colorantes extraites de l'acide phénique. Toutes les personnes qui ont vu l'Exposition de 1862 ne peuvent que regretter l'abstention complète des grands manufacturiers de couleurs d'aniline de l'Angleterre, tels que MM. Nicholson et Maule, et M. Perkin.

En Allemagne, nous ne trouvons, comme exposants de matières premières, que MM. Julius Ruetgers, à Berlin, Weiller et Cie, à Cologne, Oehler, à Offenbach; encore l'industrie la plus importante de ce dernier est-elle la fabrication des substances que consomme la teinture. MM. Meister Lucius et Cie, (Hoechst), Kalle et Cie (Biebrich), Langerfeld et Frœhling (Berlin), Tillmanns (Crefeld), Jaeger, Bayer et Cie, Otto Bredt et Cie (Barmen), Gessert frères (Eberfeld), Pommier et Cie, et Würtz (Leipzig), préparent exclusivement des matières colorantes.

La Suisse est représentée par M. Geigy et M. Dollfus, de Bâle; ce dernier traite les goudrons provenant de la fabrication du gaz et fait, en outre, toutes les matières colorantes de l'aniline, comme M. Geigy.

L'unique exposant américain, M. Holliday, de New-York, est à la fois producteur de goudron, d'aniline et de couleurs.

En ce qui touche la France, l'Allemagne, la Suisse, les produits exposés donnent une idée assez exacte de l'état de la fabrication dans chacun de ces pays. Il va sans dire qu'ils nous conduiraient à des conclusions tout à fait erronées relativement à l'Angleterre, que nous placerions au dernier rang, tandis qu'elle occupe une place éminente dans la production de toutes les matières premières et colorées qu'on peut retirer du goudron. Du seul examen de l'Exposition on peut tirer cette conclusion que la France fabrique surtout les matières premières, et l'Allemagne les matières colorantes. C'est bien ce qui a lieu en réalité, en ajoutant toutefois que l'Angleterre doit se placer à côté de la France. Cela tient à ce qu'il existe dans ces deux contrées des centres de population très-consi-

dérables dans lesquels la fabrication du gaz, et, par suite, la distillation de la houille, s'effectuent sur une bien plus large échelle que partout ailleurs. En Allemagne, au point de vue du nombre des habitants, il n'y a pas de villes qui soient à comparer à Londres et à Paris : l'emploi du gaz s'y est développé plus tardivement, et bien que, dans ces dernières années, cette consommation se soit généralisée et accrue rapidement, elle est encore trop récente pour avoir pu atteindre les mêmes proportions qu'en France ou en Angleterre.

Ces différences tendront à s'effacer avec le temps. On a déjà commencé à installer, dans quelques grandes villes de l'Allemagne, comme Berlin et Cologne, des usines pour la distillation des goudrons. Si l'on adopte, dans les lieux de production houillère de la Prusse, les procédés de carbonisation de la houille de MM. Pauwels et Knab, les quantités de goudron qui se trouveront à la disposition de l'industrie subviendront amplement à tous les besoins des fabricants de couleurs d'aniline.

En attendant, c'est la France et l'Angleterre qui approvisionnent les fabricants allemands de benzine et d'aniline pour la plus grande partie de leur consommation. Il semble que, se trouvant ainsi tributaires de leurs rivaux pour la base même de toute cette industrie, ils devraient avoir quelque peine à supporter la concurrence, sinon sous le rapport de la qualité des produits, au moins sous celui du bon marché. C'est précisément le contraire qui a lieu, et malgré les frais de transport dont sont grevées les matières premières qu'ils mettent en œuvre, ils parviennent à livrer les matières colorantes qui résultent de leur transformation, à Londres ou à Paris, à plus bas prix que les fabricants de ces villes mêmes. On peut dire que le bon marché, plus encore que la qualité, est le caractère de la fabrication allemande, et que c'est l'inverse pour les fabrications anglaise et française. Cette bizarrerie n'est qu'apparente et s'explique fort bien : à Berlin ou à Crefeld, si l'aniline coûte un peu plus cher qu'à Londres ou à Paris, la main-

d'œuvre, en revanche, y est bien plus économique. En outre, la plupart des autres produits chimiques (il ne faut pas que de l'aniline) sont à très-bas prix, grâce à une industrie décentralisée, répartie uniformément dans tout le pays, et surtout par suite de la modération des taxes qu'ils ont à supporter. Par exemple, l'hectolitre d'alcool à 90 degrés, à Berlin, vaut, tout impôt payé, 88 fr. 50, tandis qu'il revient au fabricant français à 200 francs, y compris les droits. La production de 1 kilogramme de bleu ou de violet suppose l'emploi d'environ 10 litres d'alcool. On voit que, de ce chef, il résulte pour le fabricant allemand sur son concurrent français un avantage de 10 francs par kilogramme de bleu, au minimum. Dans beaucoup de cas, ces 10 francs constituent un bénéfice net de 10 pour 100. Le teinturier, qui consomme plus d'alcool que le fabricant de couleurs (il faut 40 litres pour dissoudre 1 kilogramme de bleu) est dans une situation plus défavorable encore pour lutter contre la concurrence étrangère.

Le sel marin coûte 6 fr. 03 les 100 kilogrammes à Stassfurt. Le fabricant français l'achète 15 fr. 20. Nous avons dit, en traitant des procédés par lesquels on fabrique ces couleurs, quelle quantité on emploie de cette substance. De là, un second avantage important en faveur du fabricant allemand.

Indépendamment de ces causes purement matérielles, qui ont contribué à développer en Allemagne l'industrie des couleurs d'aniline au point d'en faire une rivale redoutable pour les industries similaires de l'Angleterre et de la France, il en est une autre d'un ordre plus élevé et que nous ne pouvons passer sous silence : nous voulons parler de la grande diffusion que les connaissances chimiques ont reçue dans cette contrée. Grâce à la multiplication des universités, des institutions polytechniques, des écoles industrielles, professionnelles (*Realschulen* et *Gewerbeschulen*), les fabriques de produits chimiques peuvent recruter chaque année leur personnel dirigeant parmi une foule de jeunes chimistes qui joignent à des notions théoriques étendues, l'habitude des manipulations

chimiques et des connaissances pratiques sérieuses. Il est bien rare de retrouver au même degré cette réunion précieuse dans les élèves sortant du petit nombre d'établissements plus ou moins analogues que possèdent la France et l'Angleterre. Nous ne doutons pas qu'il faille attribuer, dans une large mesure, les succès remportés par les fabricants de produits chimiques de la Confédération du Nord, à l'excellence de l'éducation chimique. Cela est surtout vrai dans le cas qui nous occupe, et se comprend parfaitement. Le mode de génération des couleurs d'aniline comporte un ensemble d'opérations fort délicates, appartenant plutôt au laboratoire qu'à l'usine, et qui, pour être heureusement exécutées et menées à bonne fin, exigent de la part de ceux qui s'y livrent beaucoup de soins et des connaissances tout à fait spéciales.

Cette divulgation des sciences et des arts chimiques, cette culture particulière dont ils sont l'objet rendent extrêmement frappant un fait qui saisit tout d'abord l'observateur comme une anomalie : c'est que l'Allemagne industrielle n'a presque rien découvert dans cette industrie où elle excelle d'ailleurs. Toutes les inventions importantes qui en sont la base ont été réalisées en Angleterre et en France. Tenant moins à la gloire qu'au profit, elle a borné son rôle à exploiter habilement les découvertes de ses rivales. L'état défectueux de la législation des brevets, rapproché de la division territoriale excessive de l'ancienne Confédération germanique, peut seul expliquer cette circonstance singulière. Ses conséquences immédiates sont telles, que l'inventeur ne peut pas raisonnablement espérer qu'il conservera la propriété de son œuvre. Aussitôt, en effet, que sa découverte est connue, elle devient la proie de tous ses concurrents.

Le manufacturier n'a donc aucun intérêt à devenir inventeur, à entreprendre des recherches longues et coûteuses pour arriver à un résultat nouveau, qui lui échappera aussitôt qu'il l'aura atteint et dont il devra partager les fruits avec tout le monde. Son véritable intérêt, comme la sagesse et

l'expérience commerciale le démontrent, est au contraire de n'exploiter que les découvertes d'autrui, dont l'industrialisation est un fait accompli, pour lesquelles il n'y a plus de frais à faire, d'essais à tenter, de risques à courir, de déceptions à éprouver.

La vue de ce qui se passe en Suisse vient encore confirmer notre opinion. Elle aussi possède d'excellents établissements d'instruction professionnelle, des usines florissantes, fabriquant avec succès toutes les matières colorantes de l'aniline ; il semble qu'elle ait là réunis tous les éléments qui peuvent provoquer l'esprit d'initiative, faire naître les découvertes, aiguillonner le progrès, et pourtant la Suisse n'a rien découvert, elle n'a même apporté à cette fabrication aucun perfectionnement de quelque importance. C'est que nulle part n'est plus complète la négation du principe de la propriété industrielle, du brevet d'invention. Or, ce n'est point la contrefaçon avouée et pratiquée hautement, érigée pour ainsi dire en système, ne reculant devant aucune de ses conséquences, qui peut encourager les inventeurs à produire.

Nous n'avons pas la prétention d'examiner en légiste la loi des brevets d'invention, d'en faire l'éloge ou la critique. Sans doute elle n'est point parfaite : comme toutes les institutions humaines, elle peut donner lieu à des abus ; mais ce que nous demanderons la permission de dire, et même de répéter, car l'un de nous avait eu déjà, dans son rapport sur l'Exposition de 1862, l'occasion d'exprimer son sentiment à ce sujet (1), c'est que le principe du brevet d'invention est utile

(1) Qu'il nous soit permis de transcrire ici le passage auquel nous faisons allusion, en raison de l'exemple frappant qu'il contient à l'appui de notre thèse.

« Un intérêt considérable se rattache à l'histoire de la découverte de ce vert (le vert Guignet), parce qu'elle constate la valeur du système des brevets pour la société en général.

« Depuis plus de vingt-cinq ans déjà, MM. Pannetier et Binet fabriquaient cette couleur en France, à la vérité en quantités assez restreintes et sous le nom de *vert d'émeraude;* mais ils avaient gardé le secret de leur procédé. Beaucoup d'autres, séduits par la grande beauté de ce produit, cherchèrent à

d'abord, et légitime ensuite. Nous n'ignorons point que cette idée est loin d'être partagée par l'éminent économiste qui préside à la rédaction générale du travail auquel nous apportons notre modeste tribut, et il faut toute la sincérité, toute l'ardeur de notre conviction, pour que nous osions, ici même, entrer en contradiction avec son opinion si justement autorisée.

Notre argumentation est bien simple et repose tout entière sur cette vérité que nous développons ultérieurement : la science et l'industrie progressent l'une par l'autre. Ce point admis, qui ne voit pas que le brevet d'invention est le seul lien pratique qui les unisse? que lui seul encourage le savant à tenter de nouvelles applications industrielles, l'industriel à

l'imiter; mais on ne parvint jamais à en découvrir la nature, en partie sans doute parce qu'on avait observé qu'en chauffant la couleur elle devenait plus foncée, et qu'il s'en dégageait de la vapeur, circonstances qui firent penser qu'elle contenait une matière organique. Lorsque enfin M. Guignet découvrit la nature de cette substance et la manière de la produire, il s'empressa de faire breveter immédiatement sa découverte; ainsi protégé, il put se hasarder d'en commencer la fabrication en grand, et produisit alors par tonnes ce que le système du secret n'avait pu fabriquer que par livres. Comme un exemple frappant de la supériorité du système des *patentes* sur le système des *secrets* de fabrication, nous mentionnerons le fait suivant : M. Guignet alloue généreusement une petite proportion de ses bénéfices, à titre de compensation, aux anciens possesseurs du secret, et cette somme dépasse considérablement le profit que ces derniers retiraient de leurs opérations, nécessairement restreintes, parce qu'elles étaient cachées. Les intérêts du public n'en ont point souffert non plus, car la concession du brevet nécessitant l'enregistrement d'une description du procédé, ce dernier ne peut plus être perdu, comme cela peut arriver avec un procédé secret, à la mort de son propriétaire. Dans quelques années d'ici, à l'expiration de la patente, tous les fabricants sont libres d'utiliser cette méthode; et ils jouiront, grâce au système des brevets, de l'avantage considérable de posséder les instructions complètes pour les guider dans leurs opérations. L'abolition de la loi sur les brevets ayant été discutée tout récemment en Angleterre, le rapporteur croit de son devoir d'exprimer ici franchement son opinion, raffermie encore par toutes les recherches nécessitées par ce rapport : c'est que, quelque susceptible de réforme que soit la loi sur les patentes, l'industrie civilisée ne pourrait recevoir de coup plus cruel, ni le progrès subir d'arrêts plus désastreux que ceux qui résulteraient de l'abolition de cette loi, qui garantit aux inventeurs une propriété limitée et conditionnelle des produits de leur génie, assurant en même temps à l'humanité en général la réversion de leur noble héritage. » — Rapport anglais de 1862 (*Produits et procédés chimiques*), traduit de l'anglais par Mme Pauline Kopp., p. 200.

divulguer ses procédés, ses essais, en assurant à tous les deux la rémunération de leurs travaux?

On a attaqué très-vivement le principe des brevets d'invention, non-seulement au nom de l'intérêt général, mais encore, tant le paradoxe plaît en France, au nom même des inventeurs. On a fait des distinctions subtiles entre le principe de la propriété des œuvres artistiques et littéraires et celui des œuvres de science et d'industrie. Et, pour pouvoir en même temps conclure d'une part à l'abolition de la propriété scientifique et industrielle (ce qui revient à dire que la découverte, l'invention, sont indignes de rémunération) et constituer de l'autre la propriété littéraire et artistique, on a été jusqu'à prétendre que le savant et l'industriel ne tiraient rien de leur propre fonds, ni leur travail, ni leurs idées, tandis que l'écrivain, l'artiste, n'avaient qu'à frapper leurs fronts olympiens pour en faire sortir Minerve tout armée. Comme si Molière devait moins à Plaute que Stephenson à Papin! Comme si le plagiat littéraire et artistique n'était pas aussi commun que le plagiat scientifique et industriel! Mais laissons ces considérations, et voyons quels seraient les résultats de la suppression des brevets d'invention. On peut juger d'une mesure par ses conséquences.

1° Au point de vue matériel, ce ne serait pas le public qui bénéficierait de la prime payée à l'inventeur, mais bien le capitaliste. A un monopole de droit, limité, temporaire, succéderait un monopole de fait, illimité. La perspicacité la plus ordinaire permet de le prévoir.

2° Au point de vue moral, il y aurait une injustice prodigieuse à venir dire au savant, à l'industriel, à l'inventeur : « Quel qu'il soit, ton travail, ton temps dépensé, ton argent « même, ne te donneront droit à aucune rémunération; les « fruits en appartiendront à tous, à moins que tu ne les caches, « que tu ne les dérobes. A chacun selon ses œuvres, dit le « proverbe, excepté pour toi; tu sèmeras et ne récolteras pas; « tu seras à jamais incapable d'acquérir et de posséder. »

3° Au point de vue intellectuel, il résulterait de la suppression du brevet et de la nature de l'homme qui répugne à travailler sans espoir de salaire, que la découverte serait tenue secrète. Maintenant on la divulgue, on la publie : elle serait cachée, dissimulée.

Qui en pâtirait ? L'industrie la première, arrêtée dans ses progrès, privée de sa principale, de sa meilleure source d'information. Car il n'y a pas d'ouvrage technologique plus instructif, plus complet que le recueil des brevets pris en France et en Angleterre. Sans doute les faits se répètent, se copient les uns les autres ; beaucoup sont puérils, absurdes même ; il n'en est pas moins vrai que leur collection forme un véritable miroir, qui reflète à chaque moment l'état présent de l'industrie. Tous les manufacturiers soucieux de rester à la tête de leur industrie le savent bien ; s'ils voulaient le nier, l'usage, l'abus même qu'ils en font témoigneraient contre eux et leur donneraient un éclatant démenti.

L'industrie des matières colorantes artificielles, dont nous venons de retracer rapidement l'histoire depuis 1862, fournit de merveilleuses preuves de l'influence que la pratique et la théorie exercent l'une sur l'autre. Dans quelle branche des arts chimiques peut-on voir se révéler plus fréquemment, plus distinctement, le lien qui rattache toujours la science à l'industrie ? cette étroite dépendance qui donne à chaque progrès scientifique son corrollaire industriel ? qui fait que toute observation bien constatée de l'une est tôt ou tard utilisée par l'autre ? qui veut par un juste retour que toute acquisition nouvelle de la seconde vienne enrichir la première ?

Certes, sans les travaux préparatoires de la science, sans son labeur patient et prolongé, nous n'aurions pu assister à cette éclosion rapide de l'industrie qui nous occupe. Les procédés qu'elle emploie avec tant de succès pour accomplir la série des métamorphoses de goudrons noirs et fétides en couleurs aussi éclatantes que variées, la préparation des carbures d'hydrogène, leur nitration, leur transformation en monamines,

tout cela est le fruit de recherches purement scientifiques. Mais ces méthodes elles-mêmes seraient-elles devenues aussi fécondes, bien plus, auraient-elles été conçues si la science et l'industrie n'avaient pas antérieurement contracté une première alliance? Évidemment non.

Qui pourrait, en effet, nier ou seulement contester la puissante influence que le développement de la fabrication du gaz a exercé sur les progrès de la théorie des hydrocarbures?

N'est-ce point la distillation de la houille entreprise dans ce but industriel qui a fourni à la chimie les bases et les éléments de quelques-unes de ses plus belles spéculations ?

La science, en mettant ses lumières au service de la nouvelle industrie des matières colorantes dérivées du goudron, n'a donc fait qu'acquitter une ancienne dette de reconnaissance, et à peine avait-elle ainsi, pour témoigner sa gratitude, commencé cette seconde collaboration, qu'elle en recevait la récompense.

Sous l'impulsion du nouveau mouvement industriel produit, elle voyait les méthodes qu'elle avait indiquées se simplifier, se généraliser; les réactions qu'elle avait trouvées, prendre un aspect tout à fait nouveau par suite de leur exploitation sur une large échelle pour les besoins ordinaires de la vie; des horizons nouveaux s'ouvrir, et des problèmes qu'elle n'eût pu résoudre avec les moyens dont elle disposait recevoir leur solution. En même temps une foule de corps, dont l'existence n'était pas même soupçonnée, étaient mis à sa disposition et fournissaient à son zèle des matériaux pour compléter d'anciennes théories, pour en créer de nouvelles.

En résumé, la science a rendu l'industrie rationnelle, d'empirique qu'elle était auparavant, et l'industrie à son tour est devenue l'auxiliaire le plus utile, le contrôle le plus probant, la pierre de touche la plus exacte, en quelque sorte, des théories purement scientifiques. En les faisant passer des régions de l'abstraction dans celles de la pratique, elle donne aux idées scientifiques une consécration, elle les soumet à une

épreuve qui les met au-dessus de toute contestation, de toute discussion.

Le progrès exige donc que la science et l'industrie s'unissent de plus en plus intimement; que la première ne soit plus que la théorie de la seconde, et la seconde la pratique de la première. Tout ce qui tendrait à les séparer, à les isoler l'une de l'autre, serait funeste à leur développement respectif. Pour l'une, on verrait revenir les beaux jours de la spéculation métaphysique, de ces fatales et interminables discussions dans lesquelles les mots et les abstractions font oublier les faits; pour l'autre, ceux de l'empirisme et de l'ignorance, qui feraient au mouvement succéder l'immobilité. Nous n'insisterons pas sur cette pensée; à chaque page on trouvera des preuves de sa justesse, si l'on veut parcourir l'histoire des sciences et de l'industrie.

SECTION VIII

PRODUITS PHARMACEUTIQUES

PAR MM. FUMOUZE ET BARRESWIL.

CHAPITRE I.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

En parcourant la galerie française consacrée aux produits chimiques et pharmaceutiques, on remarque qu'un petit nombre seulement de pharmaciens français a répondu à l'appel fait à l'industrie et au commerce. Pareille chose s'était présentée dans les Expositions précédentes, et cette absence regrettable, et en quelque sorte traditionnelle, du pharmacien mérite d'être signalée; elles paraît tenir à des causes que nous croyons devoir indiquer ici.

La loi qui régit la pharmacie française est telle que le pharmacien ne jouit pas d'une indépendance suffisante dans l'exercice de sa profession. Soumis aux lois générales du commerce comme débitant de drogues, il doit également obéir, comme pharmacien, à une loi spéciale qui lui ordonne de préparer les médicaments en se conformant aux indications consignées dans le Codex, ce qui semble dire qu'il lui est interdit d'innover. Cherche-t-il à réagir contre l'inertie à laquelle il est ainsi condamné et à mettre à profit les connaissances qu'il a acquises, il doit soumettre le résultat de ses travaux à l'approbation d'un corps académique, dont les jugements, même quand ils lui sont favorables, ne le garantissent pas contre toute poursuite judiciaire. Comment, après cela, s'étonner que la

généralité des pharmaciens ait si peu de goût pour ces tournois pacifiques, dans lesquels la victoire appartient à l'initiative personnelle.

La situation actuelle de la pharmacie ressemble, jusqu'à un certain point, à celle qui avait été faite jadis à la fabrication des draps par les ordonnances de Colbert. Les mesures décrétées par ce ministre étaient-elles opportunes, et ont-elles servi les intérêts qu'elles avaient la mission de protéger? C'est ce que nous n'avons pas à examiner ici; mais aujourd'hui, nous tenons à le constater, on est d'accord sur ce principe : qu'aucune profession ne pourrait vivre et prospérer sous un pareil régime. Aussi voyons-nous les nations comprendre enfin que la prospérité commerciale est fille de la liberté, et renverser les dernières barrières qui arrêtaient le développement du commerce.

Dans cette situation des idées, on ne voit pas quelles raisons on invoquerait pour conserver à la pharmacie des lois d'exception qui lui ferment la voie du progrès, surtout lorsque les membres de cette profession offrent à la société, par le fait de leurs études, des garanties très-suffisantes.

Quand nous parlons de l'inertie de la pharmacie, nous n'allons pas jusqu'à prétendre que l'art soit resté stationnaire; il n'a cessé, au contraire, de se perfectionner; les progrès ont même été sensibles, mais ils sont principalement dus à des personnes étrangères à la pharmacie ou à des praticiens qui, pour ne pas se condamner à l'immobilité, ont abandonné l'exercice de la pharmacie proprement dite. Parmi ces derniers, les uns, se livrant plus particulièrement à l'étude de la chimie, ont rendu d'incontestables services, soit en préparant avec plus de soin les médicaments chimiques, soit en améliorant leurs procédés de préparation et surtout en donnant une grande extension à la fabrication des alcaloïdes; les autres, rompant avec les vieux usages et fabriquant sur une grande échelle les médicaments purement pharmaceutiques, ont contribué, comme les précédents, aux progrès de la pharmacie.

C'est à ceux-ci que nous devons l'essor du commerce de la pharmacie française, dont les produits vont dans le monde entier, comme on peut s'en convaincre en consultant les tableaux du commerce à l'exportation.

En présence de ces résultats, et convaincu que la prospérité d'une profession est en raison de sa liberté, nous voudrions que l'on accordât au pharmacien les droits qui appartiennent aux autres commerçants. Nous le désirons d'autant plus que, en agissant ainsi, on arriverait, suivant nous, à relever et à retirer de la détresse une classe de citoyens dignes d'intérêt à tous égards.

CHAPITRE II.

DES AMÉLIORATIONS APPORTÉES DANS LA PRÉPARATION DU MÉDICAMENT.

Si l'on veut se faire une idée exacte des progrès de la pharmacie et des transformations subies par le médicament avant de recevoir les formes que nous lui connaissons aujourd'hui, formes qui en rendent l'administration plus facile et moins désagréable, il faut se reporter aux siècles derniers, quand la polypharmacie régnait en souveraine dans les officines.

Autrefois, le nombre des substances entrant dans la composition des médicaments pouvait atteindre un chiffre très-élevé, et les croyances populaires attribuaient des vertus curatives à des préparations bizarres et souvent repoussantes.

Aujourd'hui, ces drogues ont définitivement disparu du code pharmaceutique, et les efforts de la pharmacie moderne ont surtout pour but la simplification du médicament.

Parmi les faits qui ont le plus contribué à faire progresser la pharmacie, le premier rang appartient à la découverte des principes contenus dans les végétaux ; les travaux auxquels elle a donné naissance sont dus, en grande partie, à des phar-

maciens français ; et quand on parle des alcaloïdes, il est juste de citer avant tout les noms de Pelletier et Cavento, qui nous en ont fait connaître les plus importants.

L'administration des alcaloïdes est si facile, que, peu à peu, le médecin a pris l'habitude de les employer de préférence aux substances dont on les retire. Certes, on ne peut qu'approuver cette tendance, qui porte à substituer un médicament défini à des substances dont la composition et, par suite, le degré d'énergie peuvent varier considérablement ; mais n'est-on pas allé trop loin dans cette voie en remplaçant toujours, comme le font certaines personnes, l'opium ou le quinquina, par exemple, par la morphine ou la quinine, sous le prétexte, assez juste du reste, que les opiums et les quinquinas du commerce ne présentent jamais la même composition?

Si l'on veut conserver aux préparations dont les drogues font la base leur place raisonnée dans la thérapeutique, il faut les titrer, c'est-à-dire s'assurer, avant de les employer, de la quantité de principes actifs qu'elles renferment.

Cette question du titrage des médicameuts est l'une de celles qui occupent le plus les pharmaciens. Les différents procédés proposés jusqu'à ce jour laissent pourtant encore à désirer, en ce sens qu'ils servent seulement à déterminer la quantité du principe qui joue le rôle le plus important dans la substance soumise à l'analyse; mais ils n'en sont pas moins appelés, malgré cela, à rendre d'utiles services. Aussi pensons-nous que le titrage des médicaments doit être rangé, dès à présent, au nombre des opérations pharmaceutiques ; par ce moyen, le praticien évitera d'employer des opiums contenant 3 pour 100 de morphine et même des opiums factices (un opium de bon aloi doit renfermer 10 pour 100 de morphine).

Parmi les exposants, plusieurs se font remarquer par les soins qu'ils apportent à la préparation des médicaments titrés ; il convient de signaler ici les louables efforts de M. Adrian, qui étudie cette question depuis plusieurs années ; les belles

préparations qu'il a exposées lui ont valu une distinction bien méritée.

En cherchant à simplifier le médicament, on introduisit naturellement l'usage des produits chimiques dans la thérapeutique. Aujourd'hui le médicament chimique tient une large place en médecine, et le laboratoire du pharmacien ressemble beaucoup à celui du chimiste. Appelé à nous occuper ici seulement des préparations qui appartiennent exclusivement au domaine de la pharmacie, notre tâche, par ce fait, est singulièrement diminuée; elle devient encore plus facile, si nous considérons que, depuis la dernière Exposition de Londres, il ne s'est produit aucune découverte sérieuse dans cette branche des applications scientifiques.

On rencontre, il est vrai, dans l'Exposition quelques médicaments anciens présentés sous des formes nouvelles, mais en général les préparations exposées sont connues depuis longtemps; elles ont déjà figuré dans plusieurs Expositions. Nous pourrions donc, on le voit, nous en tenir aux observations que nous venons de présenter, si nous ne jugions à propos de rappeler succinctement les améliorations et les innovations les plus importantes apportées dans ces derniers temps à la préparation des médicaments.

Enveloppes de médicaments. — Ce qui frappe surtout dans l'exposition de la pharmacie actuelle, comme dans toutes celles qui se sont succédé depuis quinze ans, ce sont les différentes formes sous lesquelles se présentent maintenant les médicaments. Parmi celles-ci plusieurs ont été empruntées à l'art du confiseur; et le pharmacien est arrivé ainsi à masquer le mauvais goût d'un grand nombre de substances, soit en les recouvrant de l'enveloppe de la dragée, soit en les introduisant dans une pastille, un biscuit ou une tablette de chocolat. Mais ces diverses manières d'englober le médicament ne pouvant s'appliquer aux substances liquides ou volatiles, on a dû chercher le moyen de les envelopper. Celui qui est le plus généralement

employé consiste à les mettre dans des enveloppes ovoïdes préparées avec de la gélatine ou du gluten, et connues sous le nom de capsules. Grâce à ces enveloppes, les malades acceptent sans répugnance les médicaments dont l'administration était autrefois si difficile.

Pendant qu'il faisait subir aux préparations pharmaceutiques les améliorations dont nous venons de parler, le pharmacien cherchait aussi à perfectionner les instruments de travail. Nous citerons aussi les perfectionnements qui ont été apportés aux appareils destinés à évaporer les extraits, et aux machines qui servent à préparer les toiles et les papiers médicinaux.

Depuis longtemps les pharmaciens avaient remarqué que les solutions médicamenteuses évaporées au contact de l'air donnent des produits incomplétement solubles dans l'eau; pour remédier à cet inconvénient, ils songèrent à les évaporer dans le vide. Cette idée n'est pas nouvelle; elle est née en Angleterre au commencement de ce siècle, et c'est également dans ce pays qu'elle fut mise à exécution pour la première fois, mais sans beaucoup de succès. Elle fut mieux acceptée en France, et nous voyons aujourd'hui plusieurs pharmaciens français, tels que MM. Berjot, de Caen, et Grandval, de Reims, préparer en grande quantité les extraits dans le vide.

Les différents échantillons qu'ils en ont envoyés à l'Exposition sont fort beaux et ils se sont très-bien conservés, ce qui est important à noter, les extraits préparés dans le vide étant très-hygrométriques. Cet obstacle sérieux entrave la généralisation de l'emploi de ces extraits, à moins que le pharmacien ne se décide à les conserver dans des vases aussi bien fermés que ceux employés par MM. Berjot et Grandval.

Sparadraps, toiles et papiers médicinaux. — Ces préparations étant naguère confectionnées à la main, on comprend facilement combien ce grossier procédé de fabrication devait être défectueux. Les produits ainsi obtenus n'avaient jamais la même action, car on ne pouvait pas donner une épaisseur

uniforme à la couche de matière emplastique qui les recouvre; aujourd'hui, on se sert, sous le nom de sparadrapiers, d'appareils qui permettent de donner à la couche emplastique une épaisseur invariable et d'obtenir ainsi un médicament d'une force toujours égale.

Pastilles, poudres, etc. — On parvient maintenant, au moyen de machines ingénieuses, à découper les pastilles, à préparer les pilules et à fabriquer les capsules. Le pilon n'est plus mis en mouvement par la main de l'homme; mû par la vapeur ou toute autre force motrice, il réduit les médicaments en une poudre impalpable. M. Ménier présente de remarquables échantillons de cette spécialité industrielle, créée par son père.

Dans cette catégorie des papiers médicinaux, nous citerons une nouvelle préparation dont l'invention est due à M. Rigollot. Le nouveau produit de ce pharmacien a pour but de supprimer ce que peut avoir de répugnant et de malpropre la préparation du sinapisme sous forme de cataplasme. Il présente aussi l'avantage, au dire de son inventeur, de garder ses propriétés actives beaucoup plus longtemps que la farine ordinaire de moutarde, ce qui tient, suivant lui, à ce qu'il prive la moutarde de son huile fixe.

Quoi qu'il en soit, voici comment il prépare la *moutarde en feuilles* : c'est le nom qu'il a donné à cette nouvelle forme de sinapisme. Après avoir privé la moutarde de son huile, il l'étend sur une feuille de papier au moyen d'un liquide agglutinant, obtenu en dissolvant du caoutchouc dans du sulfure de carbone. Les feuilles ainsi préparées, il suffit de les faire tremper pendant quelques instants dans l'eau froide ou tiède, avant de les appliquer. Nous avons essayé plusieurs fois le sinapisme de M. Rigollot, et nous devons reconnaître qu'il agit très-vite. Quant à sa conservation, nous n'en dirons rien, cette question ne pouvant pas encore être jugée.

En même temps que M. Rigollot, MM. Lebaigue et Genevoix

faisaient connaître un genre de sinapisme basé également sur l'action de l'huile essentielle de moutarde.

Partant de ce fait si bien étudié par Roliquet que l'huile essentielle de moutarde ne préexiste pas dans la graine, mais est le produit de la réaction de la myrosine sur le myronate de potasse en présence de l'eau, ces pharmaciens préparent leur sinapisme avec ces deux substances.

Après avoir trempé deux morceaux de toile, l'un dans une solution de myrosine, l'autre dans une solution de myronate de potasse, ils les cousent ensemble quand ils sont secs, et obtiennent ainsi une toile sinapisée dont ils peuvent graduer le degré d'énergie en employant, pour la préparer, des solutions plus ou moins concentrées de myrosine et de myronate de potasse.

Quand on veut l'appliquer, il suffit, comme pour la moutarde en feuilles, de la tremper dans l'eau.

Pepsine, extrait de viande, etc. — Parmi les produits qui figuraient pour la première fois dans une Exposition, nous avons remarqué les préparations à base de pepsine dont M. Hottot a présenté de beaux échantillons.

Bien que l'extrait de viande soit un aliment plutôt qu'un médicament, nous devons cependant en parler ici, car, dans beaucoup de cas, il peut rendre des services équivalents à ceux de la pepsine; il nous fournirait aussi la preuve, si cela était nécessaire, des services que la chimie rend tous les jours à l'hygiène et à la médecine.

Les innombrables troupeaux qui errent en liberté dans les vastes plaines de l'Amérique du Sud fournissent depuis longtemps au commerce des cuirs une grande partie des peaux qui lui sont nécessaires; mais la viande provenant des animaux abattus n'avait pas encore trouvé son emploi. On avait bien essayé, il est vrai, de la conserver, soit en la salant, soit en la fumant ou en la séchant, mais sous ces différentes formes elle ne donnait qu'un aliment de qualité inférieure. Dans ces

dernières années, un savant illustre, le baron Liebig, de Munich, montra, par ses travaux sur la chair musculaire, que l'on pouvait en préparer un extrait renfermant, sous un petit volume, tous les principes nutritifs de la viande. Sous l'inspiration de l'illustre chimiste, une société se fonda dans le but de préparer en Amérique même, avec les viandes restées jusqu'ici sans emploi, un extrait alimentaire d'une qualité parfaite vendu sous le nom d'*extractum carnis* de Liebig.

Un produit dû au même savant illustre, a obtenu en Allemagne un succès populaire : nous voulons parler du lait artificiel. Mal préparé sans doute en France, et imprudemment expérimenté, il a été l'objet de critiques amères et d'une attaque ridicule que nous déplorons.

Produits de l'étranger. — Les pharmaciens étrangers sont encore plus rares à l'Exposition que les pharmaciens français, ce qui ne permet pas de se faire une idée exacte de la pharmacie étrangère, qui ne peut être jugée d'après les quelques produits disséminés dans les diverses sections. Nous devons être d'autant plus réservé que, si nous en jugions par ce que nous avons vu, la France occuperait certainement le premier rang. Nous ferons toutefois une exception pour l'Angleterre; plusieurs pharmaciens de ce pays, M. Peter entre autres, ont exposé de beaux produits pharmaceutiques.

Il ne faut pas s'étonner de cette abstention des pharmaciens étrangers, et, si l'on veut en rechercher la cause, on la trouvera dans la prohibition qui frappe l'entrée de leurs produits en France. Pourquoi donc viendraient-ils nous montrer des produits qu'ils savent ne pouvoir pas nous vendre? Comme tous les industriels, ils voient surtout dans une Exposition un moyen de se faire connaître et de se créer des débouchés, et, quand ils ne peuvent atteindre ce but, ils préfèrent s'abstenir.

Cette prohibition qui pèse sur les produits pharmaceutiques étrangers est, à notre avis, très-regrettable, et nous ne voyons

pas ce que l'on peut craindre de la libre entrée de médicaments dont la loi règle le débit. Quand il entre chez le pharmacien, le médicament est un article de commerce; il ne devient remède qu'au moment où il sort de son officine.

Produits médicinaux naturels. — Richesse et variété des produits médicinaux naturels, faible développement donné à leur culture: telles sont en résumé les remarques qui ont été faites dans les Expositions précédentes et qui peuvent également s'appliquer à l'Exposition actuelle. Nous ajouterons que la liste des exposants ne varie jamais; c'est en vain que l'on y cherche un nouveau venu, et, si l'on en retranche les gouvernements et leurs fonctionnaires, le nombre des personnes qui exposent se réduit à quelques individualités dont on ne saurait trop louer la persévérance. Cette faiblesse numérique des exposants prouve, mieux que tout ce que l'on pourrait dire, combien la culture des plantes médicinales est délaissée, quand elle pourrait être, pour certains pays, une source réelle de profits.

Il serait très-facile d'aborder cette culture dans nos colonies. La plupart des plantes qui fournissent à la matière médicale ses produits les plus importants : le ricin, le croton-tiglium, l'hydrocotyle, la salsepareille, la noix vomique, l'aya-pana et une foule d'autres croissent naturellement dans les Antilles françaises, et cependant on s'adonne peu à leur récolte. Les administrations locales, il faut leur rendre cette justice, font depuis longtemps de louables efforts pour engager l'agriculteur à entrer dans cette voie, mais elles sont peu ou ne sont point écoutées.

Un exemple bon à citer est celui qui est donné par l'île de la Réunion. Grâce à des efforts persévérants, on est parvenu à acclimater dans cette colonie la vanille, qui est une plante grimpante et parasite, originaire du Pérou et du Mexique. La période des essais est close maintenant, et les échantillons présentés par MM. A. Riberon, Coquelin, Demot, etc., nous

montrent que la vanille Réunion peut lutter avec les meilleures sortes commerciales.

C'est surtout de l'Algérie que la France pourrait tirer ses approvisionnements en produits médicinaux. Malheureusement, les essais tentés jusqu'à présent dans cette colonie ont toujours été entrepris sur une petite échelle, et encore sont-ils dus, la plupart du temps, à des employés du gouvernement ou à M. Hardy, l'habile directeur du jardin d'acclimatation d'Alger, dont les expériences ont prouvé que notre terre africaine est capable de produire un opium de bonne qualité. Cette substance est le suc épaissi du pavot; récoltée principalement en Orient, elle y est l'objet d'un commerce considérable dont l'Algérie, quand elle le voudra, pourra prendre sa bonne part.

L'opium n'est pas la seule substance qui puisse être récoltée en Algérie. La réglisse, les graines de ricin, la racine de pyrèthre, le capillaire, la moutarde blanche, la coloquinte, etc., exposés par ce pays doivent engager à y développer leur culture.

L'industrie des matières premières de la parfumerie est également appelée à prendre un rang important dans la production algérienne; déjà plusieurs colons ont monté des fabriques dans ce but; le succès les attend, surtout s'ils livrent au commerce de la parfumerie et de la droguerie des produits préparés avec autant de soin que les essences et les eaux distillées exposées par M. Chiris, de Bouffarik.

Nous ne savons si l'on a tenté d'acclimater le quinquina en Algérie, mais, en présence de la rareté toujours croissante de cette écorce fébrifuge, une pareille tentative vaut la peine d'être faite. Elle pourrait également nous donner des renseignements définitifs sur l'origine des différentes écorces que l'on trouve dans le commerce.

Nous avions espéré que les pays producteurs du quinquina auraient fourni la solution de cette question; mais c'est en vain que nous l'avons cherchée dans les notes placées sur les différents échantillons envoyés par les républiques de

l'Amérique du Sud. Nous dirons même que ces échantillons sont moins qu'ordinaires, ce qui est le meilleur indice du système déplorable suivi en Amérique dans l'exploitation des forêts qui renferment les quinquinas.

Ce fâcheux état de choses avait même été l'origine, dans ces derniers temps, d'appréhensions légitimes au sujet de la conservation d'un arbre si utile. Mais ces craintes, heureusement, n'existent plus aujourd'hui, grâce aux gouvernements de la Hollande et de l'Angleterre, qui ont eu l'heureuse idée de chercher à cultiver le quinquina dans leurs colonies.

La France avait pris l'initiative en cette circonstance, en faisant les premiers essais de culture dans les serres du jardin des plantes de Paris. Mais, comme il n'arrive que trop souvent en notre pays, on ne poursuivit pas ces essais ; l'Angleterre et la Hollande ont su en profiter, et aujourd'hui de nombreuses plantations de quinquina existent dans les Indes anglaises et à Java.

La Hollande avait exposé, en 1862, de beaux échantillons de quinquina de Java ; elle s'en est abstenue cette année, nous ne savons pourquoi. Quant à l'Angleterre, elle nous présente une collection très-intéressante d'écorces de quinquina des Indes, exposée par les soins de MM. Howards (1).

Espérons que la France ne restera pas en arrière.

Dans les sections étrangères, nous ne rencontrons que la Turquie qui nous ait envoyé une collection complète de ses produits médicinaux naturels ; c'est à Faik-Bey (G. Della-Sudda), de Constantinople, que nous la devons. Parmi les produits intéressants qu'elle renferme, tels que les noix de galle, la gomme-adragante, plusieurs espèces de scammonées, nous signalerons surtout la réunion de quatre-vingt-douze échantillons d'opiums titrés provenant des différentes provinces de l'empire ottoman. Faik-Bey a eu l'heureuse idée de joindre à son envoi un échantillon des terres dans lesquelles on cultive

(1) Voir dans le rapport de M. Émile Fournier, sur les produits de l'industrie forestière, classe 41, l'exposé des faits principaux relatifs à la culture du quinquina dans l'Inde anglaise et à Java.

le pavot. En les analysant, on saura exactement la composition des terrains qui conviennent à la culture de cette plante, et l'on ajoutera ainsi d'utiles renseignements à ceux, déjà si complets, qui nous ont été donnés sur cette question par M. Aubergier.

Mais la richesse de l'opium en morphine ne dépend pas seulement du terrain et des procédés de culture employés, elle dépend aussi des soins donnés à cette culture et principalement des conditions dans lesquelles on fait la récolte.

C'est en observant toutes ces indications que M. Gastinel est parvenu à récolter en Égypte un opium d'excellente qualité. Cet honorable pharmacien français, qui dirige le jardin d'acclimatation du Caire, s'applique avec une persévérance digne d'éloges à développer et à améliorer en Égypte la culture des plantes médicinales. Dirigés par ses conseils, les agriculteurs de la haute Égypte récoltent maintenant des opiums renfermant entre 9 et 10 pour 100 de morphine, tandis que ceux qu'ils obtenaient jadis en contenaient 3 pour 100 au plus.

M. Gastinel cultive également, au jardin d'acclimatation du Caire, une variété de ricin, le ricin rouge, dont on peut retirer 52 pour 100 d'huile. Cette variété serait donc, on le voit, très-riche en huile; il y aurait d'après cela un grand intérêt à en développer la culture, à présent surtout que l'on a trouvé des applications industrielles de l'huile de ricin.

Parmi toutes ces plantes exotiques, dont nous connaissons à peine l'histoire, il y en a plusieurs, nous en sommes convaincu, qui devront avoir leur place dans notre matière médicale. Certes, nous sommes loin de leur accorder les nombreuses vertus dont elles seraient douées au dire de ceux qui les ont exposées; mais, tout en faisant la part des exagérations, il faut bien admettre qu'il y en a parmi elles dont les propriétés pourraient être utilisées, et, à ce point de vue, il est à désirer que les échantillons des plantes médicinales exposées soient conservés en France et répartis entre nos divers établissements scientifiques.

CLASSE 45

SPÉCIMENS DES PROCÉDÉS CHIMIQUES DE BLANCHIMENT, DE TEINTURE, D'IMPRESSION ET D'APPRÊT.

SOMMAIRE:

Section I. — Considérations générales sur l'industrie du blanchiment, de la teinture, de l'impression et de l'apprêt sur les matières textiles, par M. Aimé Boutarel, teinturier, membre du Jury international de 1862.

Section II. — Teintures et impressions, par M. Jules Persoz fils.

CLASSE 45

SPÉCIMENS DES PROCÉDÉS CHIMIQUES DE BLANCHIMENT; DE TEINTURE, D'IMPRESSION ET D'APPRÊT

SECTION I

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR L'INDUSTRIE DU BLANCHIMENT, DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DE L'APPRÊT SUR LES MATIÈRES TEXTILES (LAINE, SOIE, COTON, LIN ET CHANVRE)

PAR M. AIMÉ BOUTAREL.

Notre tâche se borne à l'examen des produits du blanchiment, de la teinture, de l'impression et de l'apprêt sur toutes les matières textiles.

Pour procéder par ordre, nous diviserons les produits de la classe 45 par spécialités :

1° Fils de laine, de soie, de coton, de lin et de chanvre, teints et blanchis en toutes couleurs;

2° Tissus de laine unis ou façonnés, teints, blanchis et apprêtés en toutes couleurs;

3° Tissus de coton, rouge d'Andrinople, unis ou imprimés;

4° Tissus de coton imprimés (grande consommation, meubles, robes, chemises, mouchoirs);

5° Tissus de coton imprimés (haute nouveauté, genre Alsace);

6° Tissus de coton blanchis et apprêtés ;

7° Tissus de laine imprimés (haute nouveauté) ;

8° Châles pure laine imprimés (grand bon marché) ;

9° Velours de coton teints et apprêtés ;

10° Impressions sur chaîne soie et sur foulard de soie ;

11° Toiles cirées.

Les industries que nous venons de citer ont des rapports intimes avec les industries textiles comprises dans les classes 27, 28, 29, 30 et 31 (laines, soies, cotons, lins et chanvre). Celles-ci sont, pour ainsi dire, la matière première des autres.

Sans doute, les perfectionnements des cardes, des peigneuses, des *mull-Jenny*, des *self-acting*, des métiers continus, des métiers doubleurs, des métiers à retordre, des ourdissages, des encollages mécaniques, des métiers mécaniques, etc., ces perfectionnements, disons-nous, ont eu la plus heureuse influence sur la production des tissus de laine, de soie, de coton, de lin et de chanvre. Mais il ne faut pas oublier non plus que le grand accroissement de consommation de ces produits est dû au goût, à la richesse, à l'harmonie de leurs couleurs, à la perfection de leurs dessins et de leurs impressions, qui en font souvent presque tout le mérite et presque tout le prix.

La transformation des matières premières en fils, et la transformation des fils en tissus de toute espèce, unis ou façonnés, sont devenues choses élémentaires, grâce aux perfectionnements des machines. Il en est de même de l'art du blanchiment, de la coloration et de l'impression des fibres textiles.

Autrefois, les principales matières colorantes étaient l'indigo, la garance, la cochenille ; chacun avait son procédé, son tour de main. Aujourd'hui, par les connaissances très-variées qu'il implique, par les études qu'il nécessite en chimie, en physique et en mécanique, l'art de blanchir, de teindre et d'imprimer est devenu une science exacte, précise, et d'une

application beaucoup plus facile, due principalement aux merveilleuses couleurs extraites de l'huile de houille.

Le blanchiment, la coloration et l'impression des textiles forment trois grandes industries :

Blanchir, c'est enlever, à l'aide d'agents convenablement choisis, toutes les matières étrangères aux matières textiles, nuisibles à la teinture ou à l'impression.

Teindre, c'est appliquer uniformément la couleur sur les fils ou sur les tissus.

Imprimer, c'est localiser les couleurs à l'aide de diverses formes sur les fils ou sur les tissus.

Il est inutile, dans une revue d'ensemble, de rappeler la multiplicité des moyens d'impression, des procédés de fabrication ; impressions à la main, au rouleau, à la perrotine, châssis à compartiments, godets à seize et dix-huit couleurs, tireur mécanique, etc. Mais il est indispensable de citer la part de mérite qui revient à chaque nation dans le concours de la classe 45.

Nos usines françaises de teinture et d'impressions excellent dans l'art de combiner et de fixer chimiquement les couleurs minérales, végétales et animales sur toutes les matières textiles, sur toutes les étoffes.

Mais ne perdons pas de vue que, si notre pays ne laisse rien à désirer pour la variété de création, le goût et la modération des prix, les autres pays ont fait aussi des progrès ; entre autres, l'Autriche, la Suisse, la Prusse, la Belgique, la Russie qui, riche en laine, est devenue manufacturière, et l'Angleterre, qui maintient sa réputation de bon marché pour certains articles.

Néanmoins, répétons-le, la France marche toujours au premier rang.

Nous en trouvons la preuve, non pas seulement dans la beauté des produits qu'elle a exposés, mais encore dans le grand accroissement de nos exportations et le développement

de nos usines, qui se sont agrandies malgré la hausse des salaires (1).

Pour chaque usine française, la fabrication par an est aujourd'hui d'environ 100 à 120,000 pièces, chacune de 80 à 90 mètres. Les terrains couverts de constructions se comptent par hectares ; cinq ou six cents ouvriers y trouvent une occupation permanente. Les divers mécanismes sont mus par des machines à vapeur de la force de 50 à 80 chevaux. Les générateurs pour chauffage représentent 150, 200 et même 400 chevaux-vapeur. Ces usines possèdent, en outre, métiers à griller, à foularder, à dégorger, rivières anglaises, métiers à sécher, à tondre, à garnir, à presser, à moudre, à varloper, machines à imprimer à deux, trois, quatre et huit couleurs, perrotines imprimant simultanément à seize et dix-huit couleurs.

Dans toutes les usines, on trouve des ateliers de construction et de réparations (forges, tours, chaudronnerie, menuiserie, etc).

Comme complément de ce grand progrès matériel, nous ne passerons pas sous silence que les ouvriers auxquels sont dus les produits de la classe 45 ont fondé de nombreuses caisses de secours mutuels, fonctionnant régulièrement et bien. Nous ne saurions trop le répéter, c'est là un progrès moral considérable.

Mais à qui devons-nous tous ces progrès? D'abord à la chimie, cette jeune science, qui a déjà rendu de si grands services à l'humanité; à nos savants professeurs, qui ont compris que, pour le bien de l'humanité, la science ne devait pas, comme

(1)

SALAIRE MINIMUM d'un manœuvre.	PRIX DES SALAIRES à l'heure.	JOURNÉE de onze heures.
En 1850	0 fr. 25	2 fr. 75
En 1860	0 30	3 30
En 1867	0 33	3 75

autrefois, se renfermer dans des abstractions, mais devenir, au contraire, l'alliée indispensable de l'industrie. Ensuite, au traité anglo-français de 1860, qui a inauguré une politique commerciale, que certains esprits prévenus n'ont pas vue sans chagrin. Et pourtant ce grand acte, qui suffirait à lui seul pour illustrer un règne, a été accompli à l'heure marquée par les événements au milieu desquels nous vivions. La chimie et la mécanique nous entraînaient vers un champ indéfini de découvertes, la vapeur avait supprimé les distances, assuré la paix et tendait à faire du monde entier une grande famille.

Les industries qui nous occupent spécialement ici se sont senties revivre en aspirant l'air nouveau de la liberté.

On le comprendra sans peine, quand on saura que, en 1859, il existait encore en France certains produits chimiques protégés au delà de leur valeur.

Exemples :

Acide sulfurique,	prix :	16 fr.	les 100 kilos.	Droit protecteur,	41 fr.
Acide nitrique,	id.	48	id.	id.	90
Acide muriatitique,	id.	9	id.	id.	62

Voici un autre tableau qui démontrera, sans qu'il soit besoin de commentaires, les heureux effets du traité de commerce.

Exemple :

Tableau comparatif des prix de quelques produits chimiques, en 1859 et en 1867.

PRODUITS.	EN 1859 les 100 kilos.		EN 1867 les 100 kilos.	
Acide muriatique	11 fr.	»	7 fr.	»
Id. sulfurique 66°	17	»	14	»
Id. nitrique	47	»	38	»
Cristaux de soude	26	»	21	»
Sel de soude	52	»	38	»
Sulfate de soude	18	»	12	»
Chromate rouge	237	50	135	»
Oxymuriate d'étain	170	»	110	»
Prussiate de potasse	390	»	290	»
Sulfate de cuivre	87	»	75	»

Par l'abaissement des tarifs, par la suppression des droits à l'entrée sur les matières premières et par l'aiguillon de la concurrence étrangère, le traité de commerce de 1860 et ceux qui l'ont suivi ont délivré l'industrie des entraves qui retenaient son essor et l'empêchaient de produire à bon marché, c'est-à-dire de propager le bien-être, en mettant à la portée des masses une foule de produits considérés auparavant comme objets de luxe.

Mais cette grande réforme en appelle beaucoup d'autres qui n'en sont que le corollaire.

Si les chemins de fer ne peuvent transporter les marchandises encombrantes à moins de trois centimes par tonne et par kilomètre, et si, au contraire, les transports sont beaucoup moins coûteux par les fleuves, les rivières et les canaux, pourquoi ne pas écouter ceux qui ne cessent de dire que les transports à bon marché, dans l'intérieur de la France, n'existeront réellement que lorsque les canaux et les rivières seront affranchis de tout péage?

Nous craindrions de sortir du cadre que nous nous sommes tracé, en nous étendant sur toutes les réformes réclamées depuis longtemps par le commerce, et surtout par l'industrie. Qu'on nous permette cependant deux mots au sujet des brevets d'invention.

En présence de cette nouvelle ère économique et sociale, en présence de la liberté des échanges, il est indispensable d'agrandir le cercle de l'activité industrielle et d'accroître la production nationale. Il est urgent de débarrasser nos industries des entraves qui empêchent et retardent leur complet développement ; il faut cesser de sacrifier l'intérêt général à l'intérêt particulier ; il ne faut plus isoler l'inventeur et le parquer dans sa faiblesse individuelle, en défendant à tous d'aider à son insuffisance constatée; en un mot, il faut supprimer le brevet d'invention qui n'atteint pas même le but de donner à son titulaire tous les profits de l'invention. Et, d'ailleurs, l'invention est une œuvre collective, souvent anonyme,

à laquelle le genre humain collabore, et qui se produit fréquemment en plusieurs lieux à la fois, sans qu'il soit possible de dire au juste quel est le premier inventeur.

De ce que les diverses notions sont révélées à plusieurs hommes, soit rapprochés, soit séparés par le temps ou l'espace, il est de la nature de l'invention de ne pas appartenir, même temporairement, à un seul. De plus, en donnant à un seul le droit exclusif de produire, ce privilége entrave et empêche la production à bon marché.

Enfin, si le droit de travailler est la propriété de tout homme, si cette propriété est la première, la plus sacrée, la plus imprescriptible de toutes, le privilége temporaire accordé aux inventeurs est assurément une violation du grand principe de la liberté du travail.

Dans les découvertes, la théorie précède la pratique et la pensée devance l'action. L'inventeur a le mérite de l'idée, mais sa découverte est souvent loin d'être réalisable ou pratique. Il s'agit de lui donner la vie, et l'inventeur, par les tendances mêmes de ses facultés inventives, est rarement persévérant dans la recherche des applications pratiques. La persistance, qui sait tirer d'une pensée toutes les conséquences utiles, ne se trouve que chez les praticiens.

Aucune industrie ne souffre plus que les industries de la teinture et de l'impression du monopole et surtout du privilége exclusif accordé par la loi actuelle à l'inventeur. Cela tient, en grande partie à ce que les lois qui régissent les brevets ne sont pas les mêmes dans tous les pays industriels : il y en a même, la Suisse, par exemple, où les brevets d'invention n'existent pas. De là des conséquences désastreuses pour l'industrie française.

Exemple : Grâce aux travaux de savants chimistes, la chimie organique a fait de si grands progrès que l'huile de houille a donné naissance à plusieurs alcalis volatils. L'un d'eux, l'aniline, nous émerveille par la fraîcheur et l'éclat des couleurs (violet, rouge, bleu, vert et noir) qui en dérivent. Comme

toute découverte importante, cette découverte a suscité de nombreux brevets de perfectionnement. Immédiatement la Suisse et les pays qui ne reconnaissent pas le privilége de l'invention se sont mis à l'œuvre ; ils ont fabriqué en grand ces nouveaux produits. Ils ont seuls profité de la liberté d'application, moyen unique de donner pleine carrière aux richesses infinies, aux progrès de toutes sortes, aux créations de l'intelligence, à l'accroissement de la richesse publique. Ils ont perfectionné les procédés et ils ont livré à leurs consommateurs des produits supérieurs aux nôtres et à 50 pour 100 au-dessous du prix que nous étions forcés de payer au monopole français.

La loi de 1844, n'envisageant que le seul intérêt de l'inventeur et négligeant en cela la gloire et la richesse nationales, paralyse l'industrie en édictant que toute découverte ou invention nouvelle est le privilége exclusif de son auteur. L'intérêt collectif, la prospérité de tous sont sacrifiés par elle au profit de l'individu.

Pour devenir efficaces et fécondes, les découvertes doivent être livrées aux essais et au travail de tous, et ce n'est que lorsqu'elles sont expérimentées et appliquées par ceux qui sont aptes à le faire qu'elles atteignent avec promptitude leur entier développement. Les rapides progrès et l'exploitation fructueuse des grandes découvertes ne peuvent exister que par le concours et la libre coopération de toutes les intelligences.

La dévolution de toutes les découvertes au domaine public agrandira le cercle de l'activité industrielle, accroîtra la production à bon marché, nous permettra de lutter à armes égales avec les pays étrangers, et affranchira nos diverses industries d'une entrave qui les place dans des conditions d'infériorité.

Écoutons donc la voix de l'opinion publique, qui, au nom de l'intérêt général, demande la suppression des brevets d'invention, mais en laissant à chaque pays le devoir de récompenser chez lui ses inventeurs nationaux.

SECTION II

TEINTURES ET IMPRESSIONS

PAR M. J. PERSOZ FILS.

Dans la plupart des spécialités qui doivent nous occuper, la France est, de toutes les nations, la mieux représentée à l'Exposition. Malgré l'abstention regrettable de quelques grands industriels, on peut dire que blanchisseurs, teinturiers et imprimeurs ont rivalisé de zèle et de talent pour assurer notre supériorité. Rouen et Mulhouse, Lyon et Saint-Étienne, Reims, Amiens et Roubaix ont tenu à justifier leur ancienne réputation. L'industrie des environs de Paris, qui a tant de difficultés à surmonter, par suite de l'élévation des salaires et des grèves fréquentes dont elle est menacée, a continué à se maintenir florissante, grâce aux perfectionnements introduits par les fabricants, soit dans les machines pour réduire la main-d'œuvre, soit dans les procédés chimiques.

Après la France, la Suisse occupe un des rangs les plus distingués. On ne saurait trop féliciter ce petit pays du discernement avec lequel il a choisi certains genres de fabrication, où il était appelé à prospérer, malgré les concurrents redoutables qui l'entourent. La disposition heureuse donnée à ses tissus, dans une salle artistement éclairée, rehaussait encore le mérite de ses nombreux articles. La Suisse a produit, dans ce dernier concours, plus et mieux qu'on n'attendait de sa part.

La Prusse, l'Autriche, la Russie, la Belgique et l'Espagne sont représentées d'une manière très-satisfaisante. Quant à l'Angleterre, elle ne nous a envoyé qu'un bien petit nombre d'exposants. Ce fait est regrettable et a d'autant plus d'importance que déjà, en 1862, la même tendance commençait à se manifester de la part de nos voisins.

CHAPITRE I.

TEINTURES.

—

§ 1. — Fils.

Fils de laine. — Nous avons peu de chose à dire de la teinture des fils de laine. Cette industrie s'est beaucoup simplifiée à mesure que la science a augmenté le nombre des matières colorantes artificielles susceptibles de produire à bas prix des nuances brillantes et variées. La grande pureté de ces matières, la faculté qu'elles possèdent de se fixer sur la laine sans le secours d'aucun mordant, ont eu pour effet d'aplanir bien des difficultés pratiques et d'élever pour ainsi dire tous les teinturiers à un même niveau. Ce résultat qu'on pouvait prévoir, s'est manifesté d'une manière frappante à l'Exposition de cette année, et il n'est pas, en général, facile d'établir de réelles différences entre le mérite des exposants, puisqu'il consiste surtout maintenant à savoir choisir dans le commerce les couleurs les plus vives et les mieux préparées. Constatons cependant que, pour la teinture des laines destinées à la fabrication des châles, les grandes maisons de France, d'Allemagne et d'Autriche ont conservé une supériorité marquée. Ce genre ne permet, en effet, que dans une certaine mesure l'emploi des couleurs artificielles et oblige le fabricant à suivre, la plupart du temps, les procédés anciens qui four-

nissent des nuances moins éclatantes, mais plus solides. M. Féau-Béchard, de Passy, se distingue particulièrement dans cette spécialité. A côté de la teinture des laines, se place naturellement celle des fils complexes qui résultent de l'association des poils de divers animaux, mélangés ou non avec certaines fibres végétales. Ces fils, destinés à la fabrication des tissus, dits *mohairs*, d'un aspect brillant et soyeux, sont maintenant l'objet d'une grande consommation. Leur teinture offre quelquefois des difficultés réelles, car certaines couleurs ne prennent pas également sur les diverses espèces de fibres. Nous trouvons de très-beaux spécimens de ces fils dans la vitrine de MM. Hulot et Berruyer, de Puteaux.

Fils de soie. — L'industrie de la teinture des soies a fait, dans ces dernières années, de remarquables progrès; car elle a profité plus que tout autre de la découverte des matières colorantes artificielles. On ne peut s'en convainre qu'en examinant mieux les magnifiques gammes exposées par nos grands teinturiers de Lyon et de Saint-Étienne. Quelques-unes de ces maisons ont eu l'heureuse idée de présenter comparativement les nuances obtenues par les matières tinctoriales anciennes et par les couleurs artificielles. Tout le monde sera forcé de reconnaître combien les dernières sont supérieures aux autres par leur éclat.

L'Exposition comptait un grand nombre de représentants de cette industrie, surtout dans les sections française et suisse. D'un côté, Lyon, Saint-Étienne et Paris, de l'autre, Bâle et Zurich, nous ont envoyé des spécimens dignes d'éloges.

Parmi les produits découverts depuis 1862, ceux qui ont rendu le plus de services à la teinture des soies sont : le *vert d'aniline*, qui donne des nuances très-brillantes à la lumière artificielle, et les violets désignés dans le commerce sous les noms de *violet Hofmann* et *violet de Paris*.

La maison Hulot et Berruyer a présenté plusieurs gammes obtenues au moyen de couleurs complétement nouvelles, dé-

couvertes par MM. Girard et de Laire : *violet de mauvaniline triéthylée, jaune de chrysotoluidine, bleu de diphénylamine.*

Quant à la teinture des soies en noir, qui est devenue en quelque sorte une industrie à part, et qui fait la spécialité de plusieurs grandes maisons de Lyon, de Roanne et de Saint-Étienne, elle nous suggérera quelques observations.

On sait que, depuis longtemps, l'usage s'est introduit de charger une bonne partie des soies noires, c'est-à-dire de leur faire gagner du poids par l'emploi exagéré de matières astringentes, comme le cachou, et de sels métalliques (bain de rouille, sel d'étain, etc.).

Cette pratique, qui ne dépassait pas autrefois des limites encore raisonnables, puisqu'elle avait simplement pour but de restituer à la soie, au moyen d'agents tinctoriaux, le poids que le décreusage lui avait fait perdre, a pris peu à peu une extension considérable.

Aujourd'hui on ne se contente plus d'ajouter à la soie 20, 30, 40 pour 100 de son poids, comme il y a quelques années; bien des teinturiers la chargent, à la demande du fabricant, de 150 et 200 pour 100 de matières étrangères, principalement les trames souples pour *faïlles*, et les gros noirs pour satins de Chine, armures, etc.

Il est facile de démontrer que les soies ainsi *surchargées* n'ont plus la solidité désirable ; de l'aveu même des teinturiers, elles donnent un produit terne, d'un toucher rude, d'une qualité médiocre, qui se coupe et n'a point de durée. Nous avons vu des écheveaux de pareille soie noire tomber littéralement en poussière et ne laisser qu'un résidu de rouille, lorsqu'on les exposait à la température de 110°, dans des appareils de conditionnement.

La *charge* et la *surcharge* des soies a été, de la part de quelques teinturiers en renom, notamment de M. Drevon et de MM. Gillet et Pierron, l'objet d'études intéressantes, quoique faites à des points de vue différents. Ils ont remarqué :

1° Que la soie augmente considérablement de volume mesure qu'on la charge de principes étrangers : examinés a microscope, les brins sont gonflés, tuméfiés ;

2° Que cette augmentation de volume est sensiblement proportionnelle à l'augmentation de poids, en sorte que la densit de la soie n'éprouve, par le fait de la surcharge, qu'une très-faible variation.

Il résulte de ces faits que, en ajoutant à la soie une charg de 100 pour 100, le fabricant arrive à doubler le volume de sa marchandise.

La faible production de la soie dans ces dernières années et la concurrence menaçante de l'Angleterre, de l'Allemagne et de la Suisse, expliquent comment, pour satisfaire aux demandes des consommateurs peu aisés, la fabrication lyonnaise a été en quelque sorte forcée de suivre ces pays dans une voie regrettable. Si l'on n'avait pas la ressource de charger le noir, il faudrait, dit-on, faire entrer dans la composition des étoffes de soie une telle quantité de marchandise que le prix en rendrait la vente impossible.

Dans ces circonstances, nous devons encore nous féliciter que la teinture des *noirs fins* et des *noirs poids pour poids* ne soit pas complétement abandonnée et permette de fabriquer, comme autrefois, des étoffes de qualité tout à fait supérieure. A la vérité, leur prix élevé en limite beaucoup la consommation.

Fils de coton et de lin. — L'industrie de ces matières n'a pas changé sensiblement depuis 1862. Cependant on fixe aujourd'hui sur les fibres végétales presque toutes les couleurs nouvelles, en ayant recours à des mordants de natures diverses (mordants huileux, astringents, sel d'étain, etc.) La fabrication des cotonnades de Rouen et de Sainte-Marie-aux-Mines a profité de ces applications.

Tout récemment un chimiste de Berlin, le docteur Reimann, a eu l'idée de réaliser le même genre de teinture sur coton

non préparé, en chauffant cette fibre en vase, clos avec le bain colorant à la température de 150 degrés. Dans ces conditions les couleurs d'aniline se fixent, paraît-il, d'une manière solide sur le coton, mais leurs nuances sont plus ou moins altérées; M. Reimann prétend qu'on peut les aviver ensuite, en passant le coton dans un nouveau bain de teinture à l'air libre.

Nous n'avons pas répété cette expérience, mais, à priori, nous ne voyons pas de grands avantages dans l'emploi d'un procédé qui nécessiterait des appareils dispendieux et qui ne permettrait pas d'échantillonner. Aussi est-ce seulement au point de vue de l'intérêt théorique qu'il peut présenter que nous avons cru devoir signaler ce résultat.

L'industrie des fils teints destinés à la fabrication des cotonnades, dites de Tarare, n'a éprouvé aucune modification dans ces dernières années. Obligée de livrer des nuances très-solides, capables de résister au savon, elle n'a pu faire usage des couleurs dérivées du goudron de houille, et s'en est tenue aux procédés anciens de teinture. La maison Guillou-Challand, de Roanne, s'est acquis dans ce genre une juste célébrité.

Un procédé de blanchiment des diverses fibres a été proposé dernièrement par MM. Tessié du Motay et Maréchal, de Metz. Il consiste dans l'emploi d'un bain de permanganate alcalin, suivi d'un passage dans une solution d'acide sulfureux très-étendue. Ce procédé, qui fonctionne en petit dans l'enceinte des machines, à l'Exposition, est en ce moment l'objet d'expériences industrielles. D'après les inventeurs, on pourrait l'appliquer également bien au blanchiment des fibres végétales et animales. Du reste, il n'est pas aussi nouveau qu'on le suppose généralement. Il a déjà été expérimenté à plusieurs reprises, notamment par un blanchisseur du Nord, M. Pochez, mais à une époque où les permanganates ne se trouvaient pas encore dans le commerce, et il dut être rejeté alors comme trop dispendieux. Aujourd'hui que la matière

première peut s'obtenir à bas prix, il est heureux que le sujet soit remis à l'étude, afin qu'on puisse se prononcer sur sa valeur réelle.

A l'occasion de ce procédé de blanchiment, signalons un moyen très-ingénieux imaginé pour décolorer les plumes. MM. Viol et Duflot ont reconnu que, en les laissant séjourner pendant trois ou quatre heures, à tiède, dans un bain étendu de bichromate de potasse additionné d'acide nitrique, puis en les passant dans une solution d'acide sulfureux très-diluée, on réussit à les blanchir d'une manière parfaite sans les altérer, ce qui permet de les teindre ensuite dans les nuances les plus tendres. Les inventeurs arrivent ainsi à quintupler la valeur des plumes noires ou brunes de l'autruche. Bien que ce procédé paraisse étranger à notre sujet, nous en parlons ici, dans la certitude qu'il sera bientôt appliqué à la décoloration d'autres produits du règne animal ou végétal.

Fils chinés. — Depuis quelques années, l'industrie du chinage des fils (soie, laine et coton) a pris un grand développement. Elle trouve tous les jours des débouchés plus nombreux dans la bonneterie, la fabrication des châles, enfin, le tissage d'articles variés, où les fils chinés servent tantôt de chaîne, tantôt de trame.

M. Delamare, de Rouen, en introduisant en France des machines anglaises, a pu abaisser considérablement le prix de la main-d'œuvre et arriver à un degré de perfection que les ouvriers les plus habiles pouvaient difficilement obtenir à la main, surtout pour les chinés très-fins. Grâce à ces machines, il est tel chinage sur coton dont la façon n'est plus payée que 25 centimes par kilogramme. Il n'en est pas de même à Paris où certains genres sont encore d'un prix très-élevé ; par exemple, ceux qu'on destine à la fabrication des tissus de luxe. On nous a parlé de chinages sur soie payés 32 et même 40 francs par kilogramme.

M. Blondel, de Neuilly, a cherché à modifier les effets obtenus jusqu'à présent par le chinage, au moyen de planches en relief qui portent, non plus de simples bandes transversales, mais un dessin mille-points. Il réalise ainsi ce qu'il appelle des *granites*, qui produisent au tissage des effets réellement nouveaux.

Fils de coton et de lin teints en rouge turc. — L'industrie de la teinture des fils en rouge d'Andrinople est généralement répandue. Aussi comptons-nons dans cette spécialité un grand nombre d'exposants, surtout dans les Sections prussienne, suisse, italienne et belge. On ne peut pas dire que cette fabrication ait fait des progrès notables durant ces dernières années, mais plusieurs industriels ont réussi à améliorer leurs articles et à se rapprocher ainsi du degré de perfection déjà atteint par leurs concurrents.

Les nombreux produits exposés par la Prusse et la Suisse indiquent combien ce genre d'industrie est prospère dans les deux pays. Outre de très-beaux rouges, nous avons remarqué des roses sur coton huilé parfaitement réussis ; l'obtention de ces nuances présente, comme on sait, d'assez grandes difficultés. Néanmoins, on pourrait reprocher à quelques exposants suisses de ne pas dégraisser suffisamment leur rouge, qui exhale encore une assez forte odeur d'huile et même tache le papier. Sans doute un excès de corps gras fait ressortir beaucoup l'éclat de la nuance, mais il donne souvent lieu à de graves inconvénients.

§ 2. Tissus.

Tissus, rouge d'Andrinople, unis et imprimés. — Malgré les difficultés nombreuses inhérentes à la fabrication de ces articles, et le travail long et dispendieux qu'elle nécessite, la solidité exceptionnelle et la beauté du rouge d'Andrinople

assurent encore à cette industrie une longue existence. Les procédés pourront varier, s'améliorer, se simplifier, mais le genre n'en restera pas moins toujours classique.

Si l'on étudie cette industrie au point de vue historique, en suivant son mouvement progressif en Europe, on la voit abandonner certaines contrées pour se fixer définitivement en d'autres pays. Née en France, où elle a prospéré pendant une certaine période, elle n'a pas tardé à passer à l'étranger, mais ne s'est développée que dans un nombre de pays très-limité : la Grande-Bretagne, la Suisse, la Russie, et seulement dans des régions où les fabricants ont trouvé à bon marché l'emplacement ou la main-d'œuvre. Au point de vue de l'économie, il est fâcheux que l'usage de la presse écossaise, qui rend de si grands services à nos voisins d'outre-Manche, n'ait pas encore été adopté sur le continent.

Les droits protecteurs qui frappaient les matières premières, principalement les huiles, à leur entrée en France, n'ont pas été non plus sans influence sur le sort de plusieurs de nos fabriques de rouge turc. Le traité de commerce aura pour résultat de faire disparaître sous ce rapport des causes fâcheuses d'infériorité, et permettra à nos industriels de tenir tête à la concurrence étrangère sur tous les marchés.

On a constaté avec regret que pas un des nombreux fabricants anglais et écossais, qui se sont fait une réputation dans cette spécialité, n'a pris part à notre concours international. Parmi les exposants français, nous avons également remarqué l'absence de M. Steiner fils, de Ribeauvillé. Ce jeune industriel poursuit avec talent la fabrication des magnifiques articles qui, à l'Exposition de Londres, avaient valu à M. Steiner père une récompense exceptionnelle. MM. Weisgerber, de Saint-Pierre, et Cordier, de Rouen, représentent seuls cette partie de notre industrie. En revanche, deux pays étrangers, la Suisse et la Russie, ont répondu brillamment à notre appel.

Il semble que, profitant du reproche qui lui avait été adressé, en 1862, relativement à l'abstention presque générale de ses

fabricants, la Suisse ait voulu se réhabiliter d'une manière éclatante et montrer ce dont elle est capable. A aucune époque elle ne s'est montrée aussi avantageusement, tant par le nombre de ses exposants que par la richesse de ses articles. Il n'est pas sans intérêt de remarquer que, si l'industrie du rouge turc a beaucoup diminué en France, elle a continué à prospérer en Suisse, malgré la vive concurrence que se font ses fabricants. Leurs spécimens de rouge uni ne laissent rien à désirer; nous reconnaissons également que leurs fonds rouges, avec blanc et jaune enlevages, dénotent une connaissance approfondie de cette fabrication délicate. Quant à leurs articles meubles, à deux ou trois rouges dégradés, ils sont bien loin encore, pour le goût du dessin et pour l'exécution, des produits anglais ou écossais, et surtout de ceux qui sortent de la maison Steiner, de Ribeauvillé.

En ce qui concerne les exposants russes, on a été fort satisfait de leurs tissus, rouge d'Andrinople, unis, dont les teintes sont brillantes et bien nourries; mais on a constaté que, pour le genre enlevage, certains fabricants ne sont pas arrivés à surmonter toutes les difficultés d'exécution. A en juger par les articles qui figurent dans quelques vitrines, l'imprimeur n'a pas toujours su empêcher l'enlevage de couler sur ses bords, pendant le passage dans la cuve décolorante; en outre, le blanc manque de pureté et a pris cette teinte bleuâtre qui annonce une opération imparfaite. Toutefois, plusieurs exposants font preuve d'une supériorité marquée.

Quant à la fabrication du rouge turc proprement dit, elle nous paraît à la veille de réaliser un progrès considérable. On n'ignore pas que, pour produire cette teinture, il faut commencer par soumettre le tissu à une longue série d'opérations, qui ont pour but principal la fixation d'un mordant organique particulier, de nature encore peu connue, mais résultant toujours d'une modification de certains corps gras dans des conditions déterminées. Or, jusqu'à présent, cette modification n'a été obtenue que sur le tissu lui-même, en sorte que la

fabrication complète du rouge turc exige souvent jusqu'à six semaines de travail. Des essais tentés dans ces dernières années, par M. Cordier, de Rouen, de concert avec son habile chimiste, M. Gros-Renaud, ont prouvé qu'il était possible de préparer le mordant gras à l'avance et de l'appliquer tout formé sur le tissu. On gagne ainsi beaucoup de temps et l'on s'affranchit d'un grand nombre d'opérations qui donnent souvent lieu à des incendies. L'inventeur ne nous a point communiqué son procédé, mais il a mis le Jury à même de vérifier l'exactitude de ses assertions, en lui proposant une épreuve qui a été acceptée avec empressement. Six pièces de coton blanchies, marquées par nous, devaient être expédiées par grande vitesse à Rouen et renvoyées de même à Paris teintes en rouge turc,dans un délai de six jours, de manière à rester quatre jours seulement en fabrication. Cet engagement fut parfaitement rempli, nous devons en rendre témoignage.

Néanmoins, le problème n'est pas encore résolu à notre entière satisfaction, car les rouges de M. Cordier sont inférieurs, comme éclat et comme intensité, à ceux qu'on obtient par l'ancien procédé; et il ne faut pas qu'une économie de temps porte préjudice à des qualités premières essentielles. Mais c'est une indication précieuse pour l'avenir, et qui ouvre la voie à de nouvelles investigations. On a pu s'assurer aussi que le rouge de M. Cordier se prêtait très-bien à la réalisation des enlevages destinés à l'article mouchoirs.

Tissus de laine teints et blanchis.— L'élévation considérable du prix des cotons, durant la guerre d'Amérique, et l'extension toujours plus grande du commerce des laines étrangères, ont favorisé la tendance qui se manifestait déjà depuis plusieurs années, dans nos pays, de substituer aux vêtements de coton ceux de laine qui sont moins salissants, plus solides et d'un usage plus agréable, ou encore certains tissus mixtes qui offrent des avantages spéciaux au consommateur.

Nous ne croyons pas que les teinturiers en tissus de laine

se soient jamais trouvés dans une situation plus florissante; aussi plusieurs maisons importantes des environs de Paris ont-elles donné un plus grand développement à leurs ateliers.

Dans l'industrie qui nous occupe, comme dans la teinture des fils de soie ou de laine, on a tiré de la découverte des matières colorantes artificielles un parti très-avantageux, car on est arrivé à produire des nuances d'une beauté remarquable, à des prix modérés.

Il est à propos de faire remarquer ici que la cochenille a beaucoup perdu de son importance comme matière tinctoriale; sans doute, elle sert toujours à faire les ponceaux, mais les autres nuances qu'elle peut fournir n'ont pas l'éclat et la pureté que l'on réclame actuellement. Car, il faut le reconnaître, on recherche plus aujourd'hui dans la teinture la vivacité et le brillant des couleurs que la solidité.

Bien qu'on ait déjà réussi à produire le noir d'aniline sur laine, les expériences faites jusqu'à ce jour ont été sans résultats pour l'industrie. On a d'abord cherché à former ce noir par les procédés employés dans l'impression sur coton.

Les difficultés que l'on rencontre ici sont de diverses natures : d'abord, en se formant sur le tissu, le noir d'aniline altère plus ou moins la laine, ensuite, cette fibre exerce, dit-on, sur les éléments de la couleur, une influence réductrice qui contrarie la réaction et ne permet pas au noir d'acquérir l'intensité voulue. Pour remédier à ce dernier inconvénient, un chimiste anglais, M. Lightfoot, a proposé de chlorer d'abord légèrement la laine; mais ce procédé paraît laisser encore beaucoup à désirer. Plus tard, en 1865 et 1866, différents brevets (1) ont été pris pour la production du noir d'aniline; mais l'industrie n'a pu en tirer non plus aucun parti. De nouveaux essais tentés récemment font espérer que la teinture des laines s'enrichira bientôt d'une couleur qui rend de si grands services à l'impression sur coton.

(1) Nos 68079, 78238, 73031.

Depuis 1862, une amélioration importante a été introduite chez les principaux teinturiers, dans la pratique d'une opération désignée sous le nom de *grillage*, laquelle précède le *dégorgeage* et a pour but de détruire par le feu les aspérités qui se trouvent à la surface de l'étoffe. À l'aide d'une machine ingénieuse construite par M. Tulpin, de Rouen, et qui fonctionnait dans les jardins de l'Exposition, on a pu substituer au grillage dit *à la plaque*, en usage depuis longtemps, le grillage ou flambage au gaz.

La description de cette machine appartient au rapport d'une autre classe ; nous nous bornerons donc à en faire connaître le principe. Le tissu, entraîné d'un mouvement uniforme par des cylindres en bois, passe au-dessus d'une rangée de becs de gaz disposés sur un même tube horizontal. Chaque bec est muni d'un robinet, qui permet d'obtenir une flamme égale dans toutes ses parties et limitée, dans sa largeur, à celle du tissu. Celui-ci arrive, à l'extrémité opposée de la machine, au-dessus d'une seconde flamme semblable qui achève le grillage.

On trouve dans l'emploi de cet appareil l'avantage de pouvoir griller les tissus rapidement et d'une manière régulière, lors même que l'opération est confiée à des mains peu exercées ; en outre, grâce à une cheminée d'appel placée au-dessus de la flamme, on n'a plus à redouter l'action nuisible de la poussière qui incommodait les ouvriers dans le système de grillage à la plaque.

On dira peut-être que le flambage des tissus par le gaz n'est pas chose nouvelle, qu'il date même de longtemps. En effet, nous l'avons vu pratiquer, il y a une vingtaine d'années, dans les grands établissements d'Alsace sur des tissus de coton, mais nous ne croyons pas qu'on l'ait appliqué encore aux tissus de laine, sans doute à cause des inconvénients que présentaient les anciens appareils, peut-être aussi parce que les fabricants n'avaient pas aussi facilement qu'aujourd'hui le gaz à leur disposition.

Nous devons signaler, en outre, comme un perfectionnement

apporté dans les ateliers de teinture, l'introduction d'une machine à laver, dite *rivière anglaise;* cette machine permet d'enlever rapidement au tissu tout l'excès de couleur qu'il avait conservé au sortir du bain.

L'industrie de la teinture des tissus de laine ou de laine et soie est représentée d'une manière remarquable dans la section française, où figurent, réparties entre plusieurs maisons, les articles les plus variés : mérinos, cachemires d'Écosse, mousselines laine, satin de Chine, flanelles, draps, châles, etc. Les spécimens exposés par nos fabricants de Paris, de Roubaix, de Reims et d'Amiens, ont une supériorité incontestable sur ceux des autres pays. Leurs maisons, on peut le dire en toute justice, sont sans rivales dans le monde entier, et les nations étrangères, l'Angleterre, l'Allemagne, l'Amérique, demeurent toujours nos tributaires pour ces articles.

L'examen des mérites de ces divers exposants sortirait du cadre restreint de ce rapport, mais nous ne pouvons faire moins que de citer quelques-uns des manufacturiers qui, dans cette spécialité, font le plus d'honneur à notre pays. Les articles sortant de la maison Boutarel et Chappat, de Clichy, offrent un degré de perfection vraiment remarquable, tant par la pureté des nuances que par le soin donné à l'apprêt. La juste célébrité dont jouit la maison Descat frères, de Roubaix, dispense de tout commentaire ; cet établissement occupe la première place dans le département du Nord. Nous ne saurions passer sous silence la maison Rouquès, de Clichy, qui s'occupe spécialement de la teinture des tissus dits popelines, pour meubles, armures, damas, etc. Mentionnons aussi la maison Guillaumet, de Puteaux, qui s'est déjà fait remarquer à Londres par la qualité supérieure de ses produits et qui exécute avec un rare talent la teinture des tissus légers, tels que baréges, balsorines, crêpes, gazes, etc. Citons enfin, parmi les représentants les plus distingués de notre industrie, MM. Alfred Motte, Chalamel frères, Fleury, et Delamotte et Faille.

A propos des tissus de laine teints, nous croyons devoir dire aussi quelques mots de ceux qui sont vendus comme blancs. Ces tissus, après qu'ils ont subi les opérations du grillage et du dégorgeage, et qu'ils ont été soumis à l'action décolorante du gaz sulfureux, passent dans des ateliers, où, à l'aide de matières colorantes convenablement choisies, on leur donne tel ou tel reflet demandé par le client. Ce traitement des tissus blancs, qui se termine, ainsi que nous venons de le voir, par une véritable opération de teinture, présente d'assez grandes difficultés et se paye souvent plus cher que la façon des tissus teints en couleurs fines.

La maison Vérité-Schuler, de Courbevoie, la seule qui ait exposé des articles de ce genre, soutient dignement son ancienne réputation.

Velours de coton teints et apprêtés. — Les velours de coton sont aujourd'hui l'objet d'une grande consommation. Par la beauté des nuances obtenues et par le soin donné à l'apprêt, ces articles ont acquis des qualités de brillant et de souplesse qui les rapprochent, jusqu'à un certain point, des velours de soie; aussi ces tissus trouvent-ils chaque jour des applications plus nombreuses. Quelques-uns (velours lisses à haute verge), sont employés maintenant pour la confection des robes de dames.

En France, un seul exposant d'Amiens représente ce genre d'industrie; il a envoyé un magnifique assortiment de velours de différentes natures (lisses, croisés ou à côtes), teints dans les couleurs les plus variées. L'Angleterre et l'Autriche ont exposé également de fort beaux spécimens.

Tissus de coton blanchis et apprêtés. — Ces produits appartiennent de droit à la classe 27; nous en dirons cependant quelques mots. Depuis la conclusion du traité de commerce avec l'Angleterre, nos blanchisseurs et apprêteurs, qui s'étaient peut-être un peu endormis à l'ombre du système protecteur,

se sont vus obligés, sous peine de décadence, d'abandonner leurs anciennes méthodes et de se mettre au courant des progrès réalisés à l'étranger. Ce traité a donc exercé une heureuse influence sur notre industrie. Les diverses matières servant au blanchiment sont employées aujourd'hui d'une manière plus rationnelle et plus économique; les appareils de lessivage ont reçu de notables perfectionnements; enfin, les machines anglaises à apprêter, bien supérieures aux nôtres, ont été promptement introduites en France, et nous pensons que nos fabricants doivent se féliciter d'en être pourvus.

CHAPITRE II.

IMPRESSIONS.

—

§ 1. — Tissus de coton.

Observations générales. — Bien que l'impression sur coton comprenne plusieurs branches distinctes, nous avons pensé, pour éviter des répétitions inutiles, devoir grouper dans un même paragraphe, sous forme d'observations générales, les faits qui, dans ces dernières années, ont exercé le plus d'influence sur cette industrie.

Disons tout d'abord que le retour du coton à des prix modérés a permis, à ceux de nos établissements d'impression qui avaient dû suspendre leur travail pendant la crise cotonnière, de se remettre à l'œuvre dans des conditions favorables.

La cessation de la guerre des États-Unis a rétabli, en partie, le grand commerce que nous faisions avec le nouveau monde. Il est néanmoins peu probable que notre exportation américaine reprenne jamais l'importance qu'elle avait acquise durant une certaine période.

L'histoire nous apprend que, souvent, après de longs déchirements intérieurs, on voit les grandes nations, une fois rentrées dans le calme, fatiguées de la lutte, épuisées par les frais de la guerre, chercher à s'affranchir du lourd tribut qu'elles avaient payé jusqu'alors à l'industrie étrangère, et créer une organisation qui leur permet de suffire elles-mêmes à tous leurs besoins. C'est ce que nous venons de constater aux États-Unis, où de grandes maisons de teinture et d'impression, d'importantes fabriques de matières colorantes ont été fondées récemment. L'importation de nos articles d'Europe est donc destinée à diminuer dans ces contrées, sinon pour les genres de luxe, auxquels le goût de nos dessinateurs et le talent de nos fabricants assurent une supériorité durable, du moins pour les articles de grande consommation.

L'introduction des couleurs d'aniline dans l'impression a eu pour effet de changer complétement la fabrication de certains genres, surtout des articles haute nouveauté. La beauté de ces matières a été une des causes premières de leur succès, leur emploi facile et économique faisant oublier, trop souvent peut-être, leur faible stabilité. Les rouges et les violets d'aniline ont remplacé en grande partie la garance ; aussi, cette racine a-t-elle beaucoup diminué de prix dans ces dernières années, résultat important, qui intéresse bon nombre d'établissements.

Quant au noir d'aniline, c'est une conquête véritable pour les imprimeurs. Non-seulement ce noir a une richesse et un éclat remarquables, mais il présente encore l'avantage de résister à la plupart des agents énergiques. Les fabricants profitent surtout de cette qualité précieuse, lorsqu'ils ont à réaliser un article à plusieurs couleurs garancées. Ils commencent par former le noir d'aniline sur le tissu et passent ensuite à la fabrication des autres couleurs, c'est-à-dire à l'impression des mordants, au bousage, à la teinture, à l'avivage, sans s'inquiéter du noir, qui ne souffre point de toutes ces opérations.

Un fait capital sur lequel nous devons appeler l'attention,

c'est que, grâce aux couleurs dérivées de la houille et à la facilité de leur emploi, le fabricant est à même d'exécuter, sur le tissu, des sujets qu'il aurait dû rejeter autrefois, comme présentant des couleurs d'un voisinage incompatible.

Le dessinateur n'est donc plus obligé d'être parfaitement versé dans tous les détails de la fabrication ; il peut donner un libre essor à son imagination, et c'est de lui que dépend plus que jamais le succès d'un établissement. Les admirables spécimens exposés dans la section d'Alsace justifient pleinement ce que nous venons d'énoncer.

Enfin, une importante modification tend à s'introduire dans l'impression des tissus, par l'emploi des extraits de garance. Accoutumés, depuis la découverte des matières colorantes dérivées de la houille, à faire usage de produits purs, utilisés comme couleurs d'application, les fabricants ont repris un problème qui avait déjà occupé des industriels de talent, il y a une trentaine d'années, à savoir : de fixer la matière colorante de la garance par voie d'application directe sur tissus non mordancés, comme on le fait pour les extraits de bois, quand on veut imprimer des couleurs d'enluminage.

En France, un dérivé de l'alizarine verte, fabriquée depuis quelques années par MM. Schaaf et Lauth, d'après les procédés de M. E. Kopp, servit d'abord à des essais de ce genre; mais les résultats qu'en obtint la maison Scheurer-Rott, de Thann, ne furent pas, dès l'origine, connus des fabricants. Vers la même époque, l'alizarine de M. Rochleder trouva des applications semblables en Allemagne et en Autriche, surtout dans l'établissement de Cosmanos (Bohême), et l'accueil favorable qu'elle reçut de la part des imprimeurs engagea différents industriels à préparer à leur tour de nombreux extraits de garance. C'est ainsi que les produits de Pernod et de Meissonier sont venus faire aussitôt concurrence à ceux de Rochleder et de Schaaf et Lauth.

On comprendra sans peine l'avantage que présente aux fabricants l'emploi de ces couleurs d'application, si l'on songe:

1° au temps considérable qu'exigent les nombreuses opérations du mordançage, du bousage, de la teinture et de l'avivage des tissus garancés, d'après les méthodes que l'on peut appeler classiques; 2° au grand matériel, et même au vaste emplacement qu'elles nécessitent, la fabrication de certains articles réclamant toujours l'exposition sur le pré. Il suffit au contraire, pour se servir des extraits de garance, de les mélanger avec des mordants d'alumine ou de fer et de vaporiser après l'impression. On applique en même temps toutes les couleurs d'enluminage qu'on ne pouvait imprimer qu'après les opérations du garançage et de l'avivage. Aussi, toutes les maisons d'Alsace ont-elles immédiatement dirigé leurs efforts vers l'emploi de ces nouveaux produits. Les impressions qu'on a obtenues jusqu'à présent sont très-simples comme dessins et comme associations de couleurs, mais le talent et la persévérance si connus de nos fabricants ne nous permettent pas de douter des progrès qui seront bientôt réalisés dans cette direction. Néanmoins, le prix assez élevé de ces extraits limitera peut-être leur emploi à la fabrication des articles portant des dessins légers.

Nous disions, en commençant, que l'idée d'appliquer directement la matière colorante de la garance n'était pas nouvelle. En effet, dès 1826 et 1827, plusieurs chimistes (Gaudin, Robiquet et Colin, Lagier, Persoz), avaient fait des tentatives du même genre, mais leurs travaux s'étaient bornés à des expériences de laboratoire. Plus tard, en 1837, M. Gastard, de Colmar, prenait un brevet pour la production des *rouges d'application solides*, au moyen de l'extrait de garance ou *colorine* de MM. Lagier et Thomas. Son procédé consistait, soit à imprimer sur le tissu cette matière mélangée avec le mordant, soit à mordancer uniformément le tissu, puis à y imprimer la matière colorante. Dans les deux cas, on vaporisait après l'impression. Pendant quelque temps M. Gastard exploita son procédé, en suivant la seconde méthode, et nous avons entre les mains un échantillon magnifique, détaché d'une

pièce imprimée par lui et qui a figuré à l'exposition de 1839. Malheureusement, le prix élevé de la colorine l'obligea bientôt à abandonner cette fabrication. Les travaux intéressants entrepris ultérieurement par MM. Fauquet, Girardin et Grelley ne purent, pour le même motif, recevoir d'application industrielle.

Aujourd'hui, que la question, revenue à l'étude, est poursuivie, non plus par quelques savants seulement, mais par tous nos grands fabricants, nous pouvons espérer qu'elle sera enfin résolue d'une manière satisfaisante au point de vue économique, mais nous avons cru devoir rappeler les travaux de Gastard, qui a tant fait pour la mener à bonne fin.

Sous le rapport du matériel, l'industrie de l'impression a fait encore d'importants progrès. Elle a trouvé une économie considérable à remplacer les rouleaux de laiton massif, dont elle faisait usage autrefois, par des cylindres en fer ou en fonte, recouverts de cuivre, à l'aide de procédés galvanoplastiques. La collection des rouleaux d'un établissement représentait à elle seule un capital énorme, dont une grande partie demeurait d'ailleurs improductive. Les imprimeurs profitent encore de la pile pour revêtir d'une faible couche de cuivre les cylindres gravés hors de service. En les tournant ensuite légèrement pour les ramener à leur diamètre primitif, ils les remettent, à peu de frais, en état de recevoir une nouvelle gravure. D'un autre côte, le métal ainsi déposé offre, sur le cuivre écroui, cet avantage, qu'il s'attaque plus régulièrement par l'eau-forte.

Le pantographe, qui rend de si grands services à l'industrie, a reçu dernièrement, de la part de M. Paul Nicolas, de Mulhouse, une nouvelle application dans la gravure des planches plates, destinées à l'impression des foulards. Cet artiste est arrivé à obtenir les résultats les plus satisfaisants sous le rapport de la perfection et de la rapidité du travail, et de l'économie dans la main-d'œuvre.

Articles de grande consommation pour robes, chemises, mouchoirs, etc. — Ces articles sont destinés, en général, aux

classes peu aisées, et doivent, par conséquent, remplir des conditions de bon marché et de solidité ; aussi, les couleurs garance et garancine forment-elles ici la base principale des impressions. A part la section anglaise, qui ne compte qu'un seul fabricant de Manchester, cette industrie est bien représentée dans les diverses parties de l'Exposition. On peut attribuer sa prospérité à des causes différentes ; dans certains pays, comme la France ou la Suisse, à la bonne organisation des établissements qui peuvent produire à bon marché, et compter, par suite, sur une large exportation ; dans d'autres pays, comme l'Espagne et la Russie, il est regrettable de le dire, à des droits protecteurs, qui mettent les fabricants en mesure de tenir tête à la concurrence étrangère.

En Alsace, cette fabrication a beaucoup diminué, pour faire place au genre haute nouveauté. Cependant, elle y occupe encore quelques maisons, notamment celles de MM. Scheurer-Rott, Zurcher et Paraf-Javal, qui ont pris part au concours de cette année.

Les établissements de Rouen ont développé beaucoup leur fabrication, et, par suite, leur chiffre d'affaires. On peut attribuer ce succès à la qualité des articles dont les dessins sont très-soignés, et au bon marché auquel ils sont livrés, car depuis la fin de la crise cotonnière, les anciens prix ont été rétablis. Les fabriques les plus remarquables dans cette spécialité (rouennerie), sont celles de MM. Bardin et Lanier, qui font, outre l'article robes et chemises, les meubles au rouleau et les mouchoirs, et celles de MM. Dessaint-Daliphard, qui ont exposé beaucoup de violets et puces garancine. On trouve aussi dans leur étalage des articles noirs et bleus de cuve, dont les enlevages blancs sont exécutés avec une grande netteté.

La Société anonyme de Stalle, en Belgique, se fait remarquer par la variété de ses tissus imprimés pour robes et pour doublures, et par des articles meubles, à grands sujets rouges et violets garancés, dans lesquels un graveur de talent, M. Feldtrapp, de Paris, a su imiter les effets de l'estompe.

La Prusse et l'Autriche avaient aussi des représentants très-recommandables ; ils ont surtout continué la fabrication des genres garance et garancine, qu'ils peuvent livrer à bon marché. Le plus important de tous est incontestablement M. Leitenberger, de Cosmanos (Bohême), qui fabrique, non-seulement des articles pour la grande consommation, mais aussi certains genres de luxe. On remarque dans sa vitrine de belles impressions obtenues par l'extrait de garance de Rochleder.

Ce que nous venons de dire des fabricants allemands s'applique mieux encore à ceux de la Russie, où le genre garancé est toujours en grande faveur. On trouve dans leurs différentes vitrines des articles bien fabriqués, surtout des rouges et roses parfaitement avivés. Nous n'avions pas eu l'occasion, jusqu'à présent, d'apprécier cette partie de l'industrie russe, et nous sommes heureux que la présence d'un grand nombre d'exposants nous ait permis cette année de la juger favorablement.

Un seul exposant russe, M. Prochoroff, a présenté des spécimens d'articles lapis ; il s'était déjà fait remarquer dans les précédents concours par les qualités de sa fabrication.

En Espagne, l'industrie de l'impression paraît s'être concentrée à Barcelone, d'où nous sont venus six exposants.

La fabrication s'est beaucoup modifiée dans ce pays et ne ressemble guère à ce qu'elle était autrefois. On y emploie maintenant en quantité considérable les couleurs artificielles, non-seulement pour les articles de grande consommation, mais encore pour le genre meubles, en dépit de la fugacité de certaines nuances. Ces produits sont d'ailleurs généralement bien exécutés. En somme, on s'aperçoit que l'Espagne est notre voisine, et qu'elle fait instruire ses coloristes en France, lorsqu'elle ne vient pas les y chercher.

Quant à l'industrie helvétique, elle est fort bien représentée dans les divers articles destinés à la grande consommation, et ses imprimeurs sont pour ainsi dire au complet ;

quelques-uns ont de riches assortiments qui dénotent une fabrication très-étendue, témoin la maison Egg, Ziegler, Greuter et Cie, qui fait, non-seulement le rouge d'Andrinople et ses dérivés, mais encore toutes les impressions pour robes, chemises, mouchoirs, meubles, haute nouveauté.

La Suisse a conservé surtout la spécialité des mouchoirs imprimés à la main et à la *planche plate*, et plusieurs maisons de Glaris en ont exposé des spécimens très-variés. C'est encore un des rares pays où l'on a continué la fabrication des genres cuvés avec blanc et orange réservés, et même des *lapis* (1) qui font, pour ainsi dire, pendant aux dérivés du rouge turc, et qui sont si appréciés des connaisseurs. Les industriels de Glaris excellent dans cette fabrication délicate. Les produits de la maison Jenny et Cie, de Ennenda, ont été surtout remarqués par le Jury.

Il n'est pas sans intérêt de faire observer que l'industrie de l'impression, qui avait pris naissance et joui d'une grande prospérité dans la partie occidentale de la Suisse, en a disparu complétement depuis vingt-cinq ans, pour se concentrer, à l'est, dans quelques cantons allemands, où elle est aujourd'hui très-florissante.

Nous avons peu de choses à dire du Portugal, qui n'a envoyé que deux exposants. L'un a présenté des articles rouges et violets garancés sur tissus très-grossiers, l'autre de nombreux spécimens de mouchoirs teints en bleu de cuve, avec réserves, pour l'exportation dans les colonies.

Il est enfin un genre d'impressions tout spécial dont la production est inconnue en France et qui doit nous arrêter un instant. Nous voulons parler des *battiks*, sortes de pagnes ou robes dont se revêtent les Indiens de l'Océanie, et particulièrement les Javanais. Ces tissus portent des sujets ou figures emblématiques, en général très-grossiers, de nuances cachou, bleu de cuve et noir, cette dernière couleur résultant de la

(1) Voir *Traité de l'impression des tissus*, t. IV, page 344.

superposition des deux autres. Autrefois, les Indiens étaient seuls à exécuter cette fabrication par des moyens longs et dispendieux ; aussi, leurs pagnes revenaient-elles à un prix excessif. Profitant de cette situation, l'industrie européenne a copié leurs dessins en les imitant jusque dans leur mauvaise exécution, et a pu fabriquer, à très-bas prix, pour les besoins de l'exportation, des impressions identiques. Par ses relations naturelles avec la colonie de Java, la Hollande s'est trouvée invitée la première à entreprendre la fabrication de ces articles, et la Suisse n'a pas tardé à suivre son exemple. Mais ces deux pays sont encore les seuls qui fabriquent aujourd'hui les *battiks ;* ils en ont envoyé de très-beaux spécimens à l'Exposition.

Haute nouveauté Mulhouse. — Ce genre est resté un des plus brillants types de l'industrie française, et, si l'on excepte la maison Koechlin Baumgartner, fondée dans le grand duché de Bade par des Français, il n'est pas, dans toute l'Exposition, d'imprimeurs comparables à nos fabricants de l'Alsace. Leurs impressions sont devenues de véritables œuvres d'art, des peintures délicates, où le fini de l'exécution égale la pureté du goût et l'harmonie de la composition. Les magnifiques matières colorantes, dont l'industrie dispose maintenant, ont singulièrement contribué à ce résultat ; l'une de celles qui rendent le plus de services est sans contredit le noir d'aniline, dont nous avons plus haut fait ressortir les avantages. Les couleurs d'application ont pris une extension considérable, et les fabricants ont obtenu une grande économie en substituant la caséine à l'albumine dans maintes circonstances.

La caséine s'emploie aujourd'hui en dissolution dans l'acide acétique cristallisable, ou dans un lait de chaux ; par le second procédé, les couleurs acquièrent une solidité qu'elles n'ont pas avec l'albumine ou avec la caséine ammoniacale, car elles résistent, même assez longtemps, au savon bouillant. Mais l'impression doit en être faite rapidement, car elles ne

tardent pas à perdre leur fluidité, et se prennent en masse au bout de quelques heures, surtout l'outremer.

On a pu admirer, parmi des impressions très-variées sur percales, mousselines, organdis, piqués, etc., des robes à disposition d'un goût exquis. Quelques-unes portaient (maison Dollfus-Mieg et Cie) de grands médaillons d'une délicatesse de dessin que la gravure ne saurait égaler, obtenus, sur l'étoffe, par la photographie. L'application industrielle de ce genre d'impression sur tissus est de date récente. On l'utilise aujourd'hui pour l'ornementation des mouchoirs.

Tissus imprimés pour ameublement. — En raison du prix élevé de sa fabrication et du temps qu'elle nécessite, le genre meubles riche, enluminé en couleurs solides, illustré par les maisons Schwartz-Huguenin, de Mulhouse ; Japuis, de Claye ; Macalpi, de Carlisle ; enfin Thierry-Mieg et Steinback-Kœchlin, de Mulhouse, a été presque complétement abandonné, ou au moins a perdu, en grande partie, son caractère primitif. Il est remplacé dans bien des cas par le genre meubles imprimé au rouleau à six ou huit couleurs. On admire à l'Exposition, parmi des articles très-variés, quelques tissus à larges bandes, d'un rouge vif, contournant des sujets en couleurs d'enluminage, et de magnifiques impressions au charbon, sur fonds roses ou bleus d'une grande pureté. Ces fonds s'obtiennent, les premiers à l'aide d'une préparation de cochenille ammoniacale, les seconds, au moyen d'un bleu de France, ayant pour base le ferrocyanure d'ammonium.

Dans ces dernières années, on a fait renaître un genre très-ancien, qui paraissait à jamais délaissé. Il consiste en impressions, sur cretonne écrue, de grands sujets (oiseaux, fleurs, ramages, etc.) qui se détachent sur des fonds légèrement colorés. Toutefois, on a donné à ce genre un cachet de nouveauté, car, au lieu d'employer exclusivement la garance, on a recours aussi aux extraits de cette racine et à des couleurs d'applications diverses (outremer, vert Guignet, charbon, la-

ques, etc.) fixées à l'albumine ou à la caséine. On a d'ailleurs copié aussi exactement que possible les dessins d'impression exécutés à la fin du siècle dernier par les Oberkampf, les Pourtalès, les Vaucher Dupasquier, les Schené, les Dollfus, etc.

§ 2. — Tissus de laine et de soie.

Articles nouveautés de Paris, châles, foulards, etc. — Cette section comprend un nombre considérable d'articles de natures et de formes très-diverses, dont plusieurs varient sans cesse avec les fantaisies de la mode. Il nous est impossible de les passer en revue d'une manière détaillée ; nous en rappellerons seulement quelques types : impressions sur barége, mousseline, cachemire, fichus, châles, draps, foulards, etc. Dans la magnifique vitrine de MM. Larsonnier, on remarque, à côté des articles de haute nouveauté pour l'Europe, un bel assortiment de tissus spécialement destinés à la consommation du Brésil, du Mexique, de la Perse et du Japon.

Les industries auxquelles se rattachent ces divers genres ont naturellement tiré grand parti des matières colorantes nouvelles, et peuvent produire à bas prix des articles de très-belle apparence. Du reste, les moyens de fabrication ont à peine changé depuis cinq ans. On a continué surtout l'emploi de la perrotine, qui procure une grande économie de main-d'œuvre. Cette machine, combinée avec le système de compartiments de MM. Guillaume, sert aujourd'hui à imprimer jusqu'à dix-huit couleurs à la fois.

Dans la fabrication des châles cachemires, imitation de l'Inde, on s'est occupé également de remplacer l'impression à la main par l'impression mécanique. M. Bossi, en Autriche, et M. Wulveryck, en France, ont inventé des machines qui permettent de réaliser dans la fabrication des châles une économie assez considérable. Elles n'exigent plus de la part de l'ou-

vrier l'attention constante et la grande habileté que réclame l'impression à la main.

Nous ne connaissons pas la nouvelle machine de M. Bossi ; quant à celle de M. Wulveryck, elle a valu cette année même à son inventeur une médaille d'or de la Société d'encouragement. Voici sur quel principe elle est établie : La planche d'impression, qui peut être de très-grande dimension, est fixée solidement sur une table résistante ; le châle, tendu dans un cadre, vient s'abaisser sur la planche et y reçoit l'impression. Le grand mérite de la machine est de guider le mouvement du cadre avec une parfaite exactitude, de sorte que toutes les couleurs se juxtaposent bien, sans que l'ouvrier ait à se préoccuper de la précision des raccords.

L'industrie des châles imprimés a pris, depuis quelques années, un grand développement ; elle a, comme l'impression des tissus de laine en général, baissé considérablement ses prix ; nous la trouvons très-bien représentée dans les expositions allemande, autrichienne et française, surtout dans la section d'Alsace.

Parmi les articles qui figurent dans la vitrine de Mme Godefroy et fils de Puteaux, le Jury a remarqué des impressions quadrillées sur draps pour pantalons, qui offrent également de l'intérêt au point de vue du bon marché.

En introduisant dans l'impression sur laine l'emploi d'un mélange de fuchsine et de laque jaune, connu sous le nom de *grenat d'aniline*, MM. Guillaume de Saint-Denis ont rendu à cette industrie un véritable service, surtout pour la réalisation des fonds matés, car cette couleur permet de produire, par une addition convenable de carmin d'indigo, toute la série des tons puce ou grenat, à meilleur marché que par l'emploi de l'orseille.

Il nous reste à parler de quelques inventions récentes qui trouveront ou trouvent même déjà d'importantes applications dans les industries variées qui nous occupent.

M. Durand, fabricant de matières colorantes à Bâle, est par-

venu à produire des enlevages blancs sur les fonds teints en couleur d'aniline. Il suffit d'imprimer sur le tissu du zinc très-divisé, puis de vaporiser. Cette réaction est utilisée surtout dans la fabrication des foulards.

Une autre invention intéressante est due à M. Brunet Lecomte, le même imprimeur sur chaîne dont les articles ont été admirés à l'Exposition. On imprime sur le tissu des couleurs réserves à la résine, puis on teint le fond à froid, enfin on passe l'étoffe, une fois sèche, dans un bain d'essence légère de houille qui enlève la résine, tout en respectant les couleurs. La difficulté consiste à trouver des matières qui teignent bien le fond à une basse température. Sur la soie, M. Brunet-Lecomte y est déjà parvenu ; on peut espérer qu'il réussira aussi sur la laine. Nous avons vu, dans son exposition des échantillons de soie fonds noir et bleu avec petits sujets en couleurs réserves fort bien exécutés.

On a pu remarquer dans la vitrine de M. Petitdidier, de Saint-Denis, des tissus de soie parsemés de points en relief de différentes couleurs imitant la broderie. Cette impression est réalisée au moyen d'une matière résineuse colorée ou non, qu'on dépose sur le tissu, en goutelettes fondues, à l'aide d'une gravure métallique en relief. Par le refroidissement, cette résine acquiert assez de dureté pour faire corps avec l'étoffe, et, d'après les échantillons que nous avons eus entre les mains, elle résiste au frottement. L'invention de M. Petitdidier permet d'obtenir à bon marché de jolis effets ; aussi a-t-elle été immédiatement très-bien accueillie par le public.

Enfin, une invention de MM. C. Depouilly et Meyer, exploitée par MM. Agnelet frères, et offrant avec la précédente une grande analogie, consiste à fixer sur les tissus très-légers, comme les tulles, des gouttes brillantes en relief qui rappellent par leur limpidité des perles ou des pierres précieuses. Elles sont obtenues à l'aide de la gélatine, ou de la gomme, déposée à l'état liquide par des aiguilles symétriquement placées, soit par d'autres moyens trop longs à décrire ici. L'effet qu'elles

produisent est d'ailleurs suffisant pour justifier le nom de *tulle diamant* donné par les inventeurs à ce genre de tissus.

Impression sur chaîne soie. — Cette fabrication est essentiellement française et s'est établie dans nos départements du Dauphiné. Elle permet au tisseur de réaliser sur des étoffes de soie des sujets en couleur, sans avoir recours au métier à brocher ou au métier Jacquart, qui nécessitent des frais de cartons considérables. Ces dessins n'ont sans doute pas la netteté des sujets brochés ; ils prennent quelque chose de nuageux, d'indécis, les nuances sont aussi moins vives, mais ces défauts sont rachetés par le bon marché relatif de la fabrication.

L'idée d'imprimer la chaîne avant le tissage n'est pas de date bien ancienne ; elle remonte tout au plus à une quarantaine d'années, et son application a nécessité d'abord bien des études. MM. Depouilly père et Révillod ont revendiqué chacun de leur côté la priorité de cette invention. Si l'on songe aux nombreuses difficultés que présentent le maniement délicat de la chaîne, l'impression proprement dite, enfin, et surtout, l'obtention de sujets à contours réguliers, on comprendra pourquoi peu de personnes ont pu se livrer à cette fabrication. Cependant, entre des mains habiles, elle a fait de grands progrès et touche presque à la perfection.

MM. Brunet-Lecomte et Trœster, de Bourgoin, sont les deux seuls imprimeurs sur chaîne qui aient exposé dans la classe 45. Nous croyons inutile de rappeler les mérites du premier, qui ont déjà été reconnus d'une manière éclatante et qui viennent de recevoir leur juste récompense. Quant à M. Trœster, nous devons dire qu'il suit de près son habile confrère, et qu'il a su tirer un parti avantageux de l'enlevage des couleurs d'aniline par le zinc.

CHAPITRE III.

PRODUITS EMPLOYÉS.

Nous ne pouvons terminer sans passer rapidement en revue les principales matières colorantes qui ont été, soit découvertes, soit perfectionnées, depuis l'année 1862, bien que ces corps soient étudiés d'une manière spéciale dans le rapport sur les produits chimiques.

Dalhia impérial, dalhia regina. — Les procédés suivis pour la préparation de ce magnifique produit n'ont jamais été divulgués. Il est probable que les inventeurs, MM. Simpson, Maule et Nicholson, le retiraient des résidus de la fabrication des rouges et bleus d'aniline, ce qui expliquerait pourquoi sa production a été toujours limitée et son prix très-élevé (1,500 francs le kilogramme). Cette matière n'a eu dans le commerce qu'une existence éphémère ; aujourd'hui elle paraît avoir disparu du marché.

Violet Hofmann, violet Poirrier et Chappat. — Ces produits remplacent maintenant le violet de Perkin et le violet impérial. Un de leurs grands avantages sur ces derniers est d'être beaucoup plus solubles dans l'eau, souvent même facilement solubles.

Vert d'aniline. — Ce vert donne en teinture des nuances très-brillantes à la lumière artificielle ; aussi a-t-il détrôné le vert de Chine, qui avait joui pendant quelque temps d'une grande vogue. Sur laine comme sur soie, il fournit d'excellents résultats, mais la tendance qu'il possède à virer, soit au jaune, soit au bleu, exige dans son emploi d'assez minutieuses pré-

cautions. M. Horace Kœchlin a découvert un procédé, qui permet de l'appliquer aussi à l'impression des tissus. Un autre vert, également très-beau, s'obtient, mais en petite quantité, dans la préparation du violet Hofmann. D'une nuance presque semblable au précédent, il s'emploie dans les mêmes conditions, mais offre peut-être encore moins de solidité.

Marron d'aniline.— Le prix élevé de ce produit ne permet guère son emploi que dans la teinture des soies destinées à la fabrication des étoffes de luxe. Ses nuances sont riches et solides.

Bleu de diphénylamine. — Ce nouveau bleu est identique, par sa composition chimique, avec le bleu d'aniline, bien qu'il s'obtienne par un procédé différent. Beaucoup plus pur que le premier, il le remplacera sans doute avec avantage.

Jaune de naphtylamine.—Quoique supérieur au jaune d'aniline, ce produit n'a encore, croyons-nous, reçu en France que de rares applications.

Gris d'aniline. — Il en existe plusieurs : l'un d'eux, obtenu par M. Casthelaz, en faisant réagir l'aldéhyde sur le violet de Perkin, fournit en teinture moins des nuances grises proprement dites, que des lilas se rapprochant du gris. Sa grande solubilité dans l'eau rend son emploi des plus faciles.

Les différents noirs d'aniline préparés, soit par le chlorate de potasse, soit par le bichromate, se dissolvent dans un mélange d'alcool et d'acide sulfurique. Cette solution, versée dans beaucoup d'eau, teint les fibres animales en gris très-solides.

Noir d'aniline. — Nous avons mentionné cette nouvelle couleur comme une de celles qui ont rendu le plus de services à l'impression sur coton. L'honneur de sa découverte doit

principalement revenir à M. Crace Calvert qui, le premier, a eu l'idée d'imprimer sur tissu un mélange de sel d'aniline et de chlorate de potasse pour produire un bleu très-foncé. Plus tard, M. Lighfoot reconnut que l'addition d'autres substances, notamment d'une faible quantité d'un sel de cuivre, permettait d'obtenir un noir magnifique. Depuis lors, les procédés de préparation du noir d'aniline ont varié à l'infini, et des coloristes de talent, MM. Camille Kœchlin et Cordillot, entre autres, ont fait à cet égard des travaux pleins d'intérêt; mais la méthode qui paraît être généralement adoptée aujourd'hui est due à M. Lauth. Elle a pour base essentielle l'introduction dans la couleur d'un précipité de sulfure de cuivre. Cette substance n'a pas, comme les autres préparations de cuivre, l'inconvénient d'attaquer les râcles et les rouleaux, et rend cependant les mêmes services, car elle s'oxyde peu après l'impression.

On obtient, en teinture unie sur coton, un autre noir d'aniline, en passant le tissu dans une solution de sulfate d'aniline et de bichromate de potasse, suffisamment refroidie (au-dessous de 0°), pour que les deux substances ne puissent pas réagir par leur contact. Au sortir de ce bain, le tissu se colore immédiatement en noir. MM. Paraf-Javal, inventeurs de ce procédé, ont vainement cherché à l'appliquer en grand à la teinture des tissus de coton pour doublures. Le noir est très-intense et prend beaucoup de lustre par l'apprêt. Une méthode, qui n'offre par les difficultés de la précédente, consiste à mordancer le coton en chromate de plomb et à l'introduire ensuite dans un bain d'oxalate d'aniline convenablement acidulé.

Indigo purifié.— M. Dumas, chimiste de la maison Boutarel et Cie, a reconnu que l'aniline dissolvait aisément les matières colorantes, rouge et brune, contenues dans l'indigo, et il a été ainsi conduit à la découverte d'un procédé ingénieux pour la purification de cette substance. L'indigo qui a été traité par l'aniline donne d'excellents résultats dans l'impression sur coton pour la fabrication des bleus d'application solide ; en

outre, chauffé avec l'acide sulfurique, il fournit directement un sulfate d'indigo aussi pur que le carmin lui-même.

Extraits de garance. — Nous avons exposé plus haut le mode d'emploi de ces matières. Ajoutons seulement que, d'après les échantillons imprimés qui nous ont été soumis, elles ne paraissent pas jouir identiquement des mêmes propriétés. Ainsi, tandis qu'on réussit bien à teindre le coton mort au moyen de tel extrait, on n'y arrive pas avec tel autre. Du reste, il est impossible, quant à présent, de décider auquel de ces produits il faut donner la préférence, puisque les fabricants ne sont pas encore tombés d'accord sur leur valeur comparative.

CLASSE 46

Cuirs et peaux, par M. Fauler, ancien fabricant, ancien juge au Tribunal de Commerce de la Seine, membre des Jurys Internationaux de 1851, 1855 et 1862.

CLASSE 46

CUIRS ET PEAUX

PAR M. FAULER.

CHAPITRE I.

MATIÈRES PREMIÈRES EMPLOYÉES DANS LA FABRICATION DES CUIRS ET PEAUX.

§ 1. — Observations générales.

L'écorce de chêne est, et sera longtemps encore, la matière première la plus recherchée pour le tannage; ses qualités précieuses seront toujours difficiles à remplacer; la France, l'Angleterre, la Belgique et la Suisse en sont abondamment pourvues; tous les autres pays d'Europe et d'outre-mer, moins favorisés, emploient en grande partie la noix de Galle, le libidivi, le cachou, la *terra japonica*, le hemloc, ou d'autres écorces provenant de diverses variétés de végétaux. Toutes ces substances contiennent du tanin en assez grande quantité, mais donnent au cuir un aspect terreux et moins de souplesse.

Pour la première fois, il a été présenté, par un tanneur de Lyon, des cuirs tannés avec le bois de châtaignier, qui paraissent avoir toutes les qualités des cuirs tannés à l'écorce de chêne; si cet emploi se propage, ce sera un double service

rendu à l'agriculture, qui trouvera un débouché avantageux pour le bois de châtaignier, presque sans valeur aujourd'hui, et à la tannerie, qui, par suite de l'extension toujours croissante donnée à sa fabrication et de l'exportation qui se développe chaque année, voit presque doublé le prix des écorces.

La nécessité de trouver une matière tannante, qui vienne s'ajouter aux écorces, est évidente; déjà un certain nombre de tanneurs emploient, à titre d'essai, le bois de châtaignier, mis en œuvre à Lyon, comme nous le disons plus haut; plusieurs chimistes distingués, chargés d'en faire l'analyse, ont reconnu qu'il contenait la même quantité de tanin que l'écorce de chêne. Nous appelons sur ce produit l'attention de Messieurs les tanneurs qui se plaignent, avec raison, de la cherté du tan. Des démarches ont été faites auprès du gouvernement pour obtenir l'écorçage des chênes qui se trouvent en grande quantité dans les forêts de l'État; satisfaction leur a été donnée en partie, mais il serait à désirer que ce travail s'appliquât sur une plus grande échelle.

Un coup d'œil jeté à l'Exposition Universelle sur les cuirs tannés à l'écorce, et sur les cuirs étrangers, tannés avec d'autres substances, convaincra facilement qu'il y a nécessité pour conserver la supériorité du tannage français, d'augmenter la production des écorces. L'emploi de l'aniline et de ses dérivés dans la teinture des maroquins, et celle des chevreaux pour la ganterie, a fourni des couleurs aussi unies et aussi fraîches que celles que l'on obtient sur la soie, et produit de très-belles nuances que l'on ne pouvait obtenir autrefois. Les dégras, employés par la corroirie et destinés à donner de la souplesse aux tiges et aux autres cuirs pour la sellerie et le harnachement, sont préparés avec plus de soins.

§ 2. — Peaux vertes salées et séchées.

Les peaux vertes, qui sortent de la boucherie pour être

livrées au tanneur, sont, en France, mieux traitées à la dépouille, moins trouées et moins coutelées que dans tous les autres pays. Les peaux salées, venant d'outre-mer, se substituent presque entièrement aux cuirs secs qui arrivaient toujours, en Europe, dans de mauvaises conditions, mités et rongés par les vers. Une amélioration importante s'est produite depuis quelques années; l'Inde, qui envoyait autrefois des quantités de peaux de chèvres en poil, souvent brûlées par le soleil et altérées par la sèche, les expédie aujourd'hui tannées en très-bon état; c'est un produit qui trouve de très-grands débouchés en Europe, bien que le tannage soit inférieur à celui qui se fait sur notre continent; il se place facilement en Belgique, en Autriche, en Allemagne et même en France et en Angleterre.

Les veaux et les chèvres en poils, que la France tire par fortes parties de divers pays, arrivent en meilleur état qu'autrefois; l'élévation du prix des peaux et la rapidité du transport ont amené ce résultat.

La France, dont les produits sont de plus en plus recherchés, est obligée, pour satisfaire aux besoins de l'intérieur et de l'exportation, de rechercher, dans presque toutes les parties du monde, des quantités de peaux brutes pour suffire à l'alimentation de ses fabriques. L'acheteur, en payant au producteur un prix rémunérateur, lui a permis d'apporter plus de soins à la dépouille et à la conservation des peaux; il en résulte que certaines qualités, qui étaient autrefois délaissées, à cause de leur mauvaise tenue, peuvent aujourd'hui être employées avec succès; ce qui est dû aussi aux améliorations apportées dans la fabrication.

La difficulté d'élever, en France, de grands troupeaux de chèvres, à cause des dommages qu'elles causent aux jeunes arbres, diminue sensiblement la production des peaux qui font défaut aux fabriques de maroquins, et surtout à la mégisserie pour gants; l'exportation des peaux de chèvres qui se fait en Angleterre vient augmenter cette pénurie.

Les tanneurs de Marseille, émus de cette situation, en ont

cherché, sur les marchés étrangers et aux lieux de production, de grandes quantités qu'il ont importées dans leur ville pour combler ces vides. Les *mogadors* (provenance du Maroc), qui étaient autrefois dirigés sur le marché anglais, viennent aujourd'hui en presque totalité à Marseille.

Tous les pays d'Orient concourent aussi à alimenter ce marché, et fournissent des quantités de peaux de plus en plus considérables; ces importations ont atteint, en 1866, le chiffre de 42,080 balles de toutes provenances, soit 16,351 balles de plus qu'en 1865, et le mouvement ascensionnel ne s'arrêtera certainement pas là.

§ 3. — Cuirs tannés.

Si cette industrie, par la nature même de ses produits, ne présente aucune innovation, il est certain que la plupart des fabricants font des efforts et présentent, à chaque Exposition, des perfectionnements sensibles; ces produits, qui ont une si grande influence sur l'hygiène publique, et une si grande importance pour la chaussure, l'équipement et le harnachement militaire, sont arrivés à des perfectionnements qu'il sera difficile de dépasser.

Nous devons signaler ceux que nous avons vus en Prusse, dans les sections de France, de Belgique et de Suisse.

L'Angleterre n'avait à l'Exposition que très-peu de cuirs tannés; ils étaient remarquables par leur force et leur bonne fabrication; nous devons en dire autant de l'Allemagne; mais, comme dans beaucoup d'autres pays, l'emploi d'autres substances que l'écorce de chêne leur donne une apparence terne et peu flatteuse; ils sont néanmoins d'un bon usage.

En France, Paris, Nantes, Château-Renault, Givet, Strasbourg possèdent les fabriques les plus importantes.

Les croupons qui servent à faire l'empeigne de la chaussure forte, civile et militaire, sont aujourd'hui tellement assouplis par la préparation et les corps gras dont ils sont

nourris, qu'ils ne se cassent point et ne blessent pas le pied à l'usage. Nous devons aussi mentionner des cuirs refendus à la scie, que nous avons vus dans les sections d'Angleterre et de France, et qui sont remarquables par leur étendue et leur division en trois parties.

L'invention de la machine à refendre, qui date de vingt ans au moins, et dont les produits ont eu peine à se faire place dans la consommation, au moins en ce qui touche les débris, rend aujourd'hui de grands services à la tannerie : il fallait autrefois baisser à la main les cuirs de bœuf, qui, excepté pour la semelle et quelques autres usages, étaient trop épais pour être employés dans leur force; la refente produit une pièce beaucoup plus étendue dite fleur (côté de l'épiderme), qui est employée par les carrossiers pour couvrir des voitures sans coutures, et une partie charnue, appelée croûte, qui peut s'appliquer à une foule d'usages pour garde-crotte, visières, brides à sabots, et même pour la chaussure et la courroie; autrefois enlevé à la main, ce dédoublage était complétement perdu.

On a remarqué avec intérêt des cuirs tannés en quelques jours avec la térébenthine et les nombreux essais faits depuis quelque temps; nous ne pouvons que louer les efforts tentés pour arriver à une production beaucoup plus rapide par un procédé nouveau, mais nous ne devons pas encore porter un jugement sur ces produits, dont la valeur ne peut être déterminée que par l'usage.

En Allemagne, nous avons trouvé des peaux entières d'hippopotame, et en France même quelques échantillons extrêmement épais, qui ont pour but de démontrer la puissance du tannage, quand leur séjour dans les fosses et la quantité de matière tannante sont proportionnés à leur épaisseur; dans d'autres pays, nous avons vu des peaux de poisson passées au tan; mais ces produits n'ont aucune importance dans la consommation.

Le développement que prennent en France presque toutes

les tanneries, dont le chiffre des produits s'élève, pour quelques-unes, à plusieurs millions, et tend encore à s'étendre, est remarquable.

CHAPITRE II.

CORROIRIE.

---

§ 1. — Cuirs ordinaires.

Cet article, d'une si grande consommation à l'intérieur, et qui livre à l'exportation des quantités considérables, soutient toujours, en France et à l'étranger, son excellente réputation; l'Angleterre et l'Amérique surtout lui offrent de très-grands débouchés; la douceur et la souplesse de ses tiges y sont très-appréciées.

Une amélioration sensible se fait sentir également dans plusieurs autres pays; si la France l'emporte encore et si ses produits sont toujours recherchés, elle le doit à la qualité de ses écorces, surtout à celle du chêne vert du Midi, et aux soins apportés par nos corroyeurs dans leurs opérations.

Les veaux dits de Bordeaux, mais fabriqués à Milhau, qui servent à la confection des tiges légères, réunissent à une extrême finesse une douceur remarquable; ceux de l'abat de Paris, beaucoup plus forts pour la chaussure résistante, ne leur cèdent en rien sous tous les rapports : longtemps encore la France conservera une supériorité de fabrication incontestable dans cet article dont la vente, pour l'exportation, s'élève à un chiffre très-important.

La Russie présente des tiges très-légères et très-fines; l'Italie, des veaux cirés bien préparés.

L'usage des machines, qui se développe de plus en plus en France, en Angleterre, en Prusse, en Autriche et en Belgique,

a fait employer de grandes quantités de cuirs tannés pour la confection des courroies.

Nous avons remarqué des peaux préparées pour la filature et la lithographie, qui ont toutes les qualités exigées pour cet emploi : finesse, choix parfait et une grande souplesse.

En Angleterre, en France, en Allemagne et en Belgique, les fabricants de cuirs à sellerie ont aussi de très-beaux produits, préparés avec beaucoup de soin et bien appropriés à leur usage.

La préparation de la peau de porc se perfectionne chaque année en France, et n'a plus rien à envier à l'Angleterre, qui, depuis bien longtemps, avait une supériorité marquée sur tous les autres pays.

La fabrication de la chèvre en huile, pour la chaussure appliquée, soit aux souliers de femme, soit pour la tige des bottines d'homme, se perfectionne et présente des grains très-variés.

§ 2. — Cuirs vernis.

Les fabricants de cuirs vernis et de maroquins, en France, menacés dans leur industrie par l'importation allemande, qui dispose d'une main-d'œuvre à bon marché, ont dû faire de grands efforts pour lutter contre cette concurrence; aussi n'ont-ils reculé devant aucun sacrifice pour arriver à ce résultat; ils ont compris qu'il ne suffisait pas de perfectionner la fabrication, mais qu'il fallait de plus trouver moyen de diminuer les prix de revient, sans altérer le salaire des ouvriers; de là l'introduction de nouvelles machines dans leurs ateliers et la recherche des matières premières au lieu de production, en supprimant, autant que possible, les intermédiaires.

C'est ainsi que les vernisseurs qui, autrefois, achetaient aux tanneurs les veaux destinés à cet usage, ont été amenés à créer d'importantes usines pour le tannage; ils y trouvent un avantage incontestable : diminution du prix de revient et

grande régularité dans le produit, qui leur permet de livrer des vernis plus parfaits. Nous ne pouvons qu'applaudir à ce résultat; car, s'ils n'avaient pas fait ces efforts, comment auraient-ils pu lutter, à la suite du traité de commerce, avec le bas prix de la main-d'œuvre en Allemagne?

L'Allemagne, dans la Hesse surtout, fabrique cet article avec beaucoup de soin; ses vernis sont souples et brillants, mais à l'usage, dans leur transformation en chaussure, ils se déforment plus vite et perdent un peu de leur éclat; néanmoins, ils sont appréciés par les consommateurs qui recherchent surtout une chaussure souple.

Les veaux français sont plus bordés, plus soutenus dans leurs flancs, et conviennent davantage aux souliers de luxe, qui conservent mieux leur forme et leur brillant.

Cette fabrication, qui n'a pu être appliquée à la chaussure que depuis vingt-cinq ou trente ans, qui a pris naissance en France et en Allemagne, et qui est maintenant répandue dans tous les pays, a pris depuis longtemps un grand développement; nous avons remarqué en Belgique, en Autriche, en Espagne et même dans le Brésil et l'Australie des vernis qui étaient bien réussis.

L'Angleterre, qui fabrique si bien les vernis à sellerie ne fabrique pas les veaux à chaussure, qui, pour être dans de bonnes conditions, doivent être brillants et pour ainsi dire oxydés par leur exposition au soleil; son climat ne se prêtant pas à cette exigence, elle les tire d'Allemagne et de France.

Elle livre à la consommation des peaux de phoque pour la chaussure à bon marché. Nous avons remarqué des kangourous, tannés et vernis en Australie, dont le cuir offre une résistance très-grande; il est évident qu'il doit faire un très-bon usage. Les cuirs vernis à sellerie sont très-bien préparés en France, en Angleterre, en Allemagne et en Belgique; ils sont souples, brillants; ils ont le grain bien fait, le vernis très-adhérent; ces divers pays présentent des peaux de bœuf refendus en trois parties, remarquables par leur taille et la finesse du

grain; ils exposent aussi des vernis de couleurs variées, éclatantes, et fabriqués avec beaucoup de soin. Le refendage des cuirs permet de couvrir les voitures avec une seule peau dédoublée et d'éviter les coutures.

§ 3. — Maroquins et moutons maroquinés.

La fabrication des maroquins et moutons maroquinés soutient sa vieille réputation. Quelques nouvelles couleurs obtenues avec l'aniline ont produit des nuances très-vives et très-belles; la France et l'Allemagne en offrent une variété très-remarquable.

L'Autriche nous montre une variété de ces articles bien supérieure à celle qu'elle avait envoyée aux expositions précédentes; ses maroquins gros grain sont très-bien réussis. Toute cette industrie témoigne des efforts faits dans beaucoup de pays pour arriver à une plus grande perfection. Les maroquins dits du Levant, les chagrinés, dont le grain offre une grande difficulté d'exécution pour la régularité, se perfectionnent de plus en plus; ses produits sont toujours recherchés pour la reliure, la gaînerie et tous les articles de maroquinerie. Une grande quantité de peaux sont aussi rayées et quadrillées.

Le sciage des peaux de mouton acquiert, chaque année, un plus grand développement; ils servent à la reliure à bon marché, à la chapellerie et à beaucoup d'autres emplois qui exigent des cuirs très-minces. L'Angleterre surtout est très-favorisée pour cet article par la qualité de ses moutons, dont le cuir est très-épais et se prête à ce travail; aussi en exporte-t-elle de très-grandes quantités sur le continent et en Amérique; la fleur sert à la teinture et la chair au chamois. Nous avons vu de ces produits en France, en Belgique et en Allemagne, convertis en cuir à chapeaux très-bien faits.

Les basanes, qui ont été exposées dans la section française, sont fort belles; il s'en fabrique beaucoup dans notre

pays et notamment à Paris et dans le Midi; elles sont employées naturelles, coloriées ou vernies.

Quelques essais d'applications métalliques, sur veaux et maroquins, nous ont été présentés : ils ont des reflets et des rayures très-jolies. Nous avons encore trouvé les maroquins et moutons teints, exposés par la Turquie, tels que nous les avions vus à l'Exposition de 1851 ; ils n'ont fait aucun progrès.

Le Maroc avait des produits mieux fabriqués, mais qui ne peuvent encore concourir avec ceux préparés en Europe. Il paraît que ces peaux, telles qu'elles sont, suffisent aux besoins du pays, qui les emploie, puisqu'il ne fait aucun effort pour en améliorer la fabrication.

§ 4. — Peaux préparées pour ganterie.

La fabrication de cet article, dans laquelle excelle toujours la France, se présente encore chez nous dans les meilleures conditions. Annonay et Paris se partagent aujourd'hui le monopole de cette production ; les quantités considérables qui s'exportent, soit en nature ou sous forme de gants, témoignent du mérite de la fabrication française; plus des deux tiers des chevreaux en poils sont tirés de l'étranger, mégissés, et réexportés dans beaucoup de pays, notamment en Angleterre, en Russie et en Amérique. Pendant longtemps, on avait cru que la perfection de ce produit était due à la qualité des eaux du Dauphiné, mais, aujourd'hui, les chevreaux se traitent avec le même succès à Paris ; des fabriques importantes s'y sont établies et en produisent de très-grandes quantités.

La consommation des gants tend à s'accroître et n'aura de limites que celle de la production des peaux brutes ; aussi le prix s'élève-t-il toujours. En France, l'élevage des chèvres s'est vu restreindre par suite des dégâts, ainsi que nous l'avons dit plus haut, qu'elles causent dans les bois; aussi nos fabricants ont-ils dû rechercher les peaux brutes à l'étranger, qui, a part

la Saxe et la Suisse, ne fournit que des qualités inférieures à celles de France, et, avec des améliorations successives, ils ont fait entrer dans la consommation des sortes qui avaient été négligées jusque-là ; ils ont aussi, par un travail intelligent, mégissé les *chevrettes* d'Allemagne, qui, autrefois, étaient appliquées à la fabrication des maroquins, pour les convertir en peaux de ganterie plus fortes, servant à confectionner le gant dit *dogskin*, qui est d'un grand usage en Angleterre ; ils ont, en outre, réussi même à alimenter ce pays, qui en a presque cessé la fabrication, préférant l'acheter en France.

L'Autriche et l'Angleterre fabriquent quelques peaux de chevreau et une assez grande quantité de peaux d'agneau ; ces dernières sont surtout préparées avec soin, bien ménagées au travail ; elles ont en apparence moins de finesse que les nôtres, mais elles doivent être d'un excellent usage.

La Belgique, le Luxembourg mégissent avec succès des chevreaux petits et de qualité moyenne pour le gant à bon marché ; ces deux pays tirent bon parti de ces sortes.

On peut juger de l'importance de cette fabrication par ce fait que, au commencement du XVIIIe siècle, la ganterie ne produisait que pour 1,500,000 francs ou 2 millions de gants, tandis que, aujourd'hui, elle en livre à la vente pour 75 ou 80 millions ; que les chevreaux mégissés valaient, la grosse, de 40 à 45 livres, et que, aujourd'hui, ils sont estimés, en moyenne, 480 ou 500 francs. L'Exposition ne montre rien de remarquable en peaux teintes pour gants ; un seul fabricant avait une vitrine qui contenait des couleurs très-variées ; nous regrettons l'absence d'autres fabricants. Cet article est fort intéressant et très-bien réussi en France.

§ 5. — Peaux hongroyées, chamoisées, mégissées, apprêtées ou teintes.

Tous les articles que nous avons eus sous les yeux sont bien préparés ; l'un d'eux, dont la fabrication n'est pas très-ancienne,

a pris une grande faveur : nous voulons parler des veaux mégissés pour la chaussure, qui joignent, à une extrême souplesse, une grande résistance. L'Allemagne et la France en présentent de très-belles qualités qui sont surtout recherchées par l'Amérique. La chamoiserie, qui avait autrefois de très-grands débouchés pour le vêtement, a perdu de son importance ; le drap se substitue de plus en plus aux peaux chamoisées et au feutre dans la confection des pianos. L'Angleterre et la France avaient exposé de bons produits.

Les peaux hongroyées pour harnachement sont toujours recherchées par la sellerie commune et la bourrelerie, qui veulent avoir un cuir plus souple et plus durable ; nous en avons remarqué quelques belles pièces en France et en Angleterre. La fabrication des buffles est aussi beaucoup plus restreinte par la suppression de la buffleterie dans l'armée ; ils servent encore à divers emplois, notamment à faire des semelles, mais la consommation en est bien diminuée.

§ 6. — Parchemins et baudruches.

Un seul fabricant, en France, a présenté quelques spécimens de cet article ; il montre quel parti on peut en tirer, indépendamment de son usage ordinaire, pour titres et parchemins, en l'appliquant à la lithographie.

Un fabricant anglais de boyauderies, préparées pour les cordes affectées aux instruments de musique, baudruches et feuilles servant au battage de l'or, a de très-beaux produits.

CHAPITRE III.

RÉSUMÉ.

L'Exposition de 1867, si importante par le nombre des exposants, si intéressante par son heureuse organisation, nous

montre que les fabricants de cuirs et peaux se sont tenus à la hauteur des progrès qui se produisent, dans tous les pays et sous toutes les formes, dans les diverses industries qui y sont représentées : améliorations constantes dans la fabrication, emploi de machines plus perfectionnées appliquées aux travaux les plus grossiers et les plus pénibles, efforts faits en France pour combattre le bas prix de la main-d'œuvre dans d'autres pays. En cherchant à élever le salaire des ouvriers, nos fabricants n'ont reculé devant aucun sacrifice. Il est aussi intéressant de faire remarquer que, malgré les besoins incessants qui se manifestent et peuvent provoquer l'élévation des prix, les fabricants, par l'application de moyens mécaniques, sont parvenus à diminuer les frais de main-d'œuvre, de telle sorte que, malgré l'augmentation du prix de la matière première, les chiffres ne se sont pas sensiblement élevés.

Cette industrie grandit chaque année ; la chaussure en cuir tend tous les jours à se substituer aux chaussures grossières portées dans la campagne, et il est certain que plus le bien-être pénétrera dans les masses, plus la consommation sera grande, surtout pour la fabrication des souliers. L'exportation en France des cuirs et peaux brutes, ou convertis en objets manufacturés, a atteint le chiffre considérable de près de 150 millions, et l'importation 100 millions environ en 1866.

L'Allemagne aussi, indépendamment de sa consommation intérieure, trouve de grands débouchés au dehors et tend à les accroître encore.

L'Angleterre, avec ses nombreuses colonies, exporte de grandes quantités qui s'augmentent tous les ans ; il en est de même pour la Belgique, la Suisse et l'Autriche.

La fabrication s'améliore toujours dans ces divers pays, et nous devons déclarer que si dans quelques autres les produits laissent encore à désirer, il faut l'attribuer à la qualité inférieure de la matière première ou aux moyens qui leur manquent encore pour obtenir la perfection des produits.

Nous devons mentionner ici une machine très-ingénieuse,

cherché, sur les marchés étrangers et aux lieux de production, de grandes quantités qu'il ont importées dans leur ville pour combler ces vides. Les *mogadors* (provenance du Maroc), qui étaient autrefois dirigés sur le marché anglais, viennent aujourd'hui en presque totalité à Marseille.

Tous les pays d'Orient concourent aussi à alimenter ce marché, et fournissent des quantités de peaux de plus en plus considérables; ces importations ont atteint, en 1866, le chiffre de 42,080 balles de toutes provenances, soit 16,351 balles de plus qu'en 1865, et le mouvement ascensionnel ne s'arrêtera certainement pas là.

§ 3. — Cuirs tannés.

Si cette industrie, par la nature même de ses produits, ne présente aucune innovation, il est certain que la plupart des fabricants font des efforts et présentent, à chaque Exposition, des perfectionnements sensibles; ces produits, qui ont une si grande influence sur l'hygiène publique, et une si grande importance pour la chaussure, l'équipement et le harnachement militaire, sont arrivés à des perfectionnements qu'il sera difficile de dépasser.

Nous devons signaler ceux que nous avons vus en Prusse, dans les sections de France, de Belgique et de Suisse.

L'Angleterre n'avait à l'Exposition que très-peu de cuirs tannés; ils étaient remarquables par leur force et leur bonne fabrication; nous devons en dire autant de l'Allemagne; mais, comme dans beaucoup d'autres pays, l'emploi d'autres substances que l'écorce de chêne leur donne une apparence terne et peu flatteuse; ils sont néanmoins d'un bon usage.

En France, Paris, Nantes, Château-Renault, Givet, Strasbourg possèdent les fabriques les plus importantes.

Les croupons qui servent à faire l'empeigne de la chaussure forte, civile et militaire, sont aujourd'hui tellement assouplis par la préparation et les corps gras dont ils sont

nourris, qu'ils ne se cassent point et ne blessent pas le pied à l'usage. Nous devons aussi mentionner des cuirs refendus à la scie, que nous avons vus dans les sections d'Angleterre et de France, et qui sont remarquables par leur étendue et leur division en trois parties.

L'invention de la machine à refendre, qui date de vingt ans au moins, et dont les produits ont eu peine à se faire place dans la consommation, au moins en ce qui touche les débris, rend aujourd'hui de grands services à la tannerie : il fallait autrefois baisser à la main les cuirs de bœuf, qui, excepté pour la semelle et quelques autres usages, étaient trop épais pour être employés dans leur force ; la refente produit une pièce beaucoup plus étendue dite fleur (côté de l'épiderme), qui est employée par les carrossiers pour couvrir des voitures sans coutures, et une partie charnue, appelée croûte, qui peut s'appliquer à une foule d'usages pour garde-crotte, visières, brides à sabots, et même pour la chaussure et la courroie ; autrefois enlevé à la main, ce dédoublage était complétement perdu.

On a remarqué avec intérêt des cuirs tannés en quelques jours avec la térébenthine et les nombreux essais faits depuis quelque temps ; nous ne pouvons que louer les efforts tentés pour arriver à une production beaucoup plus rapide par un procédé nouveau, mais nous ne devons pas encore porter un jugement sur ces produits, dont la valeur ne peut être déterminée que par l'usage.

En Allemagne, nous avons trouvé des peaux entières d'hippopotame, et en France même quelques échantillons extrêmement épais, qui ont pour but de démontrer la puissance du tannage, quand leur séjour dans les fosses et la quantité de matière tannante sont proportionnés à leur épaisseur ; dans d'autres pays, nous avons vu des peaux de poisson passées au tan ; mais ces produits n'ont aucune importance dans la consommation.

Le développement que prennent en France presque toutes

les tanneries, dont le chiffre des produits s'élève, pour quelques-unes, à plusieurs millions, et tend encore à s'étendre, est remarquable.

CHAPITRE II.

CORROIRIE.

---

§ 1. — Cuirs ordinaires.

Cet article, d'une si grande consommation à l'intérieur, et qui livre à l'exportation des quantités considérables, soutient toujours, en France et à l'étranger, son excellente réputation; l'Angleterre et l'Amérique surtout lui offrent de très-grands débouchés; la douceur et la souplesse de ses tiges y sont très-appréciées.

Une amélioration sensible se fait sentir également dans plusieurs autres pays; si la France l'emporte encore et si ses produits sont toujours recherchés, elle le doit à la qualité de ses écorces, surtout à celle du chêne vert du Midi, et aux soins apportés par nos corroyeurs dans leurs opérations.

Les veaux dits de Bordeaux, mais fabriqués à Milhau, qui servent à la confection des tiges légères, réunissent à une extrême finesse une douceur remarquable; ceux de l'abat de Paris, beaucoup plus forts pour la chaussure résistante, ne leur cèdent en rien sous tous les rapports : longtemps encore la France conservera une supériorité de fabrication incontestable dans cet article dont la vente, pour l'exportation, s'élève à un chiffre très-important.

La Russie présente des tiges très-légères et très-fines; l'Italie, des veaux cirés bien préparés.

L'usage des machines, qui se développe de plus en plus en France, en Angleterre, en Prusse, en Autriche et en Belgique,

a fait employer de grandes quantités de cuirs tannés pour la confection des courroies.

Nous avons remarqué des peaux préparées pour la filature et la lithographie, qui ont toutes les qualités exigées pour cet emploi : finesse, choix parfait et une grande souplesse.

En Angleterre, en France, en Allemagne et en Belgique, les fabricants de cuirs à sellerie ont aussi de très-beaux produits, préparés avec beaucoup de soin et bien appropriés à leur usage.

La préparation de la peau de porc se perfectionne chaque année en France, et n'a plus rien à envier à l'Angleterre, qui, depuis bien longtemps, avait une supériorité marquée sur tous les autres pays.

La fabrication de la chèvre en huile, pour la chaussure appliquée, soit aux souliers de femme, soit pour la tige des bottines d'homme, se perfectionne et présente des grains très-variés.

§ 2. — Cuirs vernis.

Les fabricants de cuirs vernis et de maroquins, en France, menacés dans leur industrie par l'importation allemande, qui dispose d'une main-d'œuvre à bon marché, ont dû faire de grands efforts pour lutter contre cette concurrence; aussi n'ont-ils reculé devant aucun sacrifice pour arriver à ce résultat; ils ont compris qu'il ne suffisait pas de perfectionner la fabrication, mais qu'il fallait de plus trouver moyen de diminuer les prix de revient, sans altérer le salaire des ouvriers; de là l'introduction de nouvelles machines dans leurs ateliers et la recherche des matières premières au lieu de production, en supprimant, autant que possible, les intermédiaires.

C'est ainsi que les vernisseurs qui, autrefois, achetaient aux tanneurs les veaux destinés à cet usage, ont été amenés à créer d'importantes usines pour le tannage; ils y trouvent un avantage incontestable : diminution du prix de revient et

grande régularité dans le produit, qui leur permet de livrer des vernis plus parfaits. Nous ne pouvons qu'applaudir à ce résultat; car, s'ils n'avaient pas fait ces efforts, comment auraient-ils pu lutter, à la suite du traité de commerce, avec le bas prix de la main-d'œuvre en Allemagne ?

L'Allemagne, dans la Hesse surtout, fabrique cet article avec beaucoup de soin; ses vernis sont souples et brillants, mais à l'usage, dans leur transformation en chaussure, ils se déforment plus vite et perdent un peu de leur éclat; néanmoins, ils sont appréciés par les consommateurs qui recherchent surtout une chaussure souple.

Les veaux français sont plus bordés, plus soutenus dans leurs flancs, et conviennent davantage aux souliers de luxe, qui conservent mieux leur forme et leur brillant.

Cette fabrication, qui n'a pu être appliquée à la chaussure que depuis vingt-cinq ou trente ans, qui a pris naissance en France et en Allemagne, et qui est maintenant répandue dans tous les pays, a pris depuis longtemps un grand développement; nous avons remarqué en Belgique, en Autriche, en Espagne et même dans le Brésil et l'Australie des vernis qui étaient bien réussis.

L'Angleterre, qui fabrique si bien les vernis à sellerie ne fabrique pas les veaux à chaussure, qui, pour être dans de bonnes conditions, doivent être brillants et pour ainsi dire oxydés par leur exposition au soleil; son climat ne se prêtant pas à cette exigence, elle les tire d'Allemagne et de France.

Elle livre à la consommation des peaux de phoque pour la chaussure à bon marché. Nous avons remarqué des kangourous, tannés et vernis en Australie, dont le cuir offre une résistance très-grande; il est évident qu'il doit faire un très-bon usage. Les cuirs vernis à sellerie sont très-bien préparés en France, en Angleterre, en Allemagne et en Belgique; ils sont souples, brillants; ils ont le grain bien fait, le vernis très-adhérent; ces divers pays présentent des peaux de bœuf refendus en trois parties, remarquables par leur taille et la finesse du

grain; ils exposent aussi des vernis de couleurs variées, éclatantes, et fabriqués avec beaucoup de soin. Le refendage des cuirs permet de couvrir les voitures avec une seule peau dédoublée et d'éviter les coutures.

§ 3. — Maroquins et moutons maroquinés.

La fabrication des maroquins et moutons maroquinés soutient sa vieille réputation. Quelques nouvelles couleurs obtenues avec l'aniline ont produit des nuances très-vives et très-belles; la France et l'Allemagne en offrent une variété très-remarquable.

L'Autriche nous montre une variété de ces articles bien supérieure à celle qu'elle avait envoyée aux expositions précédentes; ses maroquins gros grain sont très-bien réussis. Toute cette industrie témoigne des efforts faits dans beaucoup de pays pour arriver à une plus grande perfection. Les maroquins dits du Levant, les chagrinés, dont le grain offre une grande difficulté d'exécution pour la régularité, se perfectionnent de plus en plus; ses produits sont toujours recherchés pour la reliure, la gaînerie et tous les articles de maroquinerie. Une grande quantité de peaux sont aussi rayées et quadrillées.

Le sciage des peaux de mouton acquiert, chaque année, un plus grand développement; ils servent à la reliure à bon marché, à la chapellerie et à beaucoup d'autres emplois qui exigent des cuirs très-minces. L'Angleterre surtout est très-favorisée pour cet article par la qualité de ses moutons, dont le cuir est très-épais et se prête à ce travail; aussi en exporte-t-elle de très-grandes quantités sur le continent et en Amérique; la fleur sert à la teinture et la chair au chamois. Nous avons vu de ces produits en France, en Belgique et en Allemagne, convertis en cuir à chapeaux très-bien faits.

Les basanes, qui ont été exposées dans la section française, sont fort belles; il s'en fabrique beaucoup dans notre

pays et notamment à Paris et dans le Midi; elles sont employées naturelles, coloriées ou vernies.

Quelques essais d'applications métalliques, sur veaux et maroquins, nous ont été présentés : ils ont des reflets et des rayures très-jolies. Nous avons encore trouvé les maroquins et moutons teints, exposés par la Turquie, tels que nous les avions vus à l'Exposition de 1851; ils n'ont fait aucun progrès.

Le Maroc avait des produits mieux fabriqués, mais qui ne peuvent encore concourir avec ceux préparés en Europe. Il paraît que ces peaux, telles qu'elles sont, suffisent aux besoins du pays, qui les emploie, puisqu'il ne fait aucun effort pour en améliorer la fabrication.

§ 4. — Peaux préparées pour ganterie.

La fabrication de cet article, dans laquelle excelle toujours la France, se présente encore chez nous dans les meilleures conditions. Annonay et Paris se partagent aujourd'hui le monopole de cette production; les quantités considérables qui s'exportent, soit en nature ou sous forme de gants, témoignent du mérite de la fabrication française; plus des deux tiers des chevreaux en poils sont tirés de l'étranger, mégissés, et réexportés dans beaucoup de pays, notamment en Angleterre, en Russie et en Amérique. Pendant longtemps, on avait cru que la perfection de ce produit était due à la qualité des eaux du Dauphiné, mais, aujourd'hui, les chevreaux se traitent avec le même succès à Paris; des fabriques importantes s'y sont établies et en produisent de très-grandes quantités.

La consommation des gants tend à s'accroître et n'aura de limites que celle de la production des peaux brutes; aussi le prix s'élève-t-il toujours. En France, l'élevage des chèvres s'est vu restreindre par suite des dégâts, ainsi que nous l'avons dit plus haut, qu'elles causent dans les bois; aussi nos fabricants ont-ils dû rechercher les peaux brutes à l'étranger, qui, a part

la Saxe et la Suisse, ne fournit que des qualités inférieures à celles de France, et, avec des améliorations successives, ils ont fait entrer dans la consommation des sortes qui avaient été négligées jusque-là ; ils ont aussi, par un travail intelligent, mégissé les *chevrettes* d'Allemagne, qui, autrefois, étaient appliquées à la fabrication des maroquins, pour les convertir en peaux de ganterie plus fortes, servant à confectionner le gant dit *dogskin*, qui est d'un grand usage en Angleterre ; ils ont, en outre, réussi même à alimenter ce pays, qui en a presque cessé la fabrication, préférant l'acheter en France.

L'Autriche et l'Angleterre fabriquent quelques peaux de chevreau et une assez grande quantité de peaux d'agneau ; ces dernières sont surtout préparées avec soin, bien ménagées au travail ; elles ont en apparence moins de finesse que les nôtres, mais elles doivent être d'un excellent usage.

La Belgique, le Luxembourg mégissent avec succès des chevreaux petits et de qualité moyenne pour le gant à bon marché ; ces deux pays tirent bon parti de ces sortes.

On peut juger de l'importance de cette fabrication par ce fait que, au commencement du XVIIIe siècle, la ganterie ne produisait que pour 1,500,000 francs ou 2 millions de gants, tandis que, aujourd'hui, elle en livre à la vente pour 75 ou 80 millions ; que les chevreaux mégissés valaient, la grosse, de 40 à 45 livres, et que, aujourd'hui, ils sont estimés, en moyenne, 480 ou 500 francs. L'Exposition ne montre rien de remarquable en peaux teintes pour gants ; un seul fabricant avait une vitrine qui contenait des couleurs très-variées ; nous regrettons l'absence d'autres fabricants. Cet article est fort intéressant et très-bien réussi en France.

§ 5. — Peaux hongroyées, chamoisées, mégissées, apprêtées ou teintes.

Tous les articles que nous avons eus sous les yeux sont bien préparés ; l'un d'eux, dont la fabrication n'est pas très-ancienne,

a pris une grande faveur : nous voulons parler des veaux mégissés pour la chaussure, qui joignent, à une extrême souplesse, une grande résistance. L'Allemagne et la France en présentent de très-belles qualités qui sont surtout recherchées par l'Amérique. La chamoiserie, qui avait autrefois de très-grands débouchés pour le vêtement, a perdu de son importance ; le drap se substitue de plus en plus aux peaux chamoisées et au feutre dans la confection des pianos. L'Angleterre et la France avaient exposé de bons produits.

Les peaux hongroyées pour harnachement sont toujours recherchées par la sellerie commune et la bourrelerie, qui veulent avoir un cuir plus souple et plus durable ; nous en avons remarqué quelques belles pièces en France et en Angleterre. La fabrication des buffles est aussi beaucoup plus restreinte par la suppression de la buffleterie dans l'armée ; ils servent encore à divers emplois, notamment à faire des semelles, mais la consommation en est bien diminuée.

§ 6. — Parchemins et baudruches.

Un seul fabricant, en France, a présenté quelques spécimens de cet article ; il montre quel parti on peut en tirer, indépendamment de son usage ordinaire, pour titres et parchemins, en l'appliquant à la lithographie.

Un fabricant anglais de boyauderies, préparées pour les cordes affectées aux instruments de musique, baudruches et feuilles servant au battage de l'or, a de très-beaux produits.

CHAPITRE III.

RÉSUMÉ.

L'Exposition de 1867, si importante par le nombre des exposants, si intéressante par son heureuse organisation, nous

montre que les fabricants de cuirs et peaux se sont tenus à la hauteur des progrès qui se produisent, dans tous les pays et sous toutes les formes, dans les diverses industries qui y sont représentées : améliorations constantes dans la fabrication, emploi de machines plus perfectionnées appliquées aux travaux les plus grossiers et les plus pénibles, efforts faits en France pour combattre le bas prix de la main-d'œuvre dans d'autres pays. En cherchant à élever le salaire des ouvriers, nos fabricants n'ont reculé devant aucun sacrifice. Il est aussi intéressant de faire remarquer que, malgré les besoins incessants qui se manifestent et peuvent provoquer l'élévation des prix, les fabricants, par l'application de moyens mécaniques, sont parvenus à diminuer les frais de main-d'œuvre, de telle sorte que, malgré l'augmentation du prix de la matière première, les chiffres ne se sont pas sensiblement élevés.

Cette industrie grandit chaque année ; la chaussure en cuir tend tous les jours à se substituer aux chaussures grossières portées dans la campagne, et il est certain que plus le bien-être pénétrera dans les masses, plus la consommation sera grande, surtout pour la fabrication des souliers. L'exportation en France des cuirs et peaux brutes, ou convertis en objets manufacturés, a atteint le chiffre considérable de près de 150 millions, et l'importation 100 millions environ en 1866.

L'Allemagne aussi, indépendamment de sa consommation intérieure, trouve de grands débouchés au dehors et tend à les accroître encore.

L'Angleterre, avec ses nombreuses colonies, exporte de grandes quantités qui s'augmentent tous les ans ; il en est de même pour la Belgique, la Suisse et l'Autriche.

La fabrication s'améliore toujours dans ces divers pays, et nous devons déclarer que si dans quelques autres les produits laissent encore à désirer, il faut l'attribuer à la qualité inférieure de la matière première ou aux moyens qui leur manquent encore pour obtenir la perfection des produits.

Nous devons mentionner ici une machine très-ingénieuse,

inventée et perfectionnée par M. Ott et Cie, pour l'écharnage et le quercage des peaux de chèvre et de mouton; un certain nombre de ces machines fonctionnent dans plusieurs établissements; elles accélèrent le travail avec une régularité parfaite et une grande diminution dans les prix de revient.

L'usage des machines à vapeur, dans les tanneries surtout, met à la disposition de l'usine une force considérable qui n'entraîne à aucune dépense de combustible; on est parvenu, avec la presse, à enlever la partie aqueuse contenue dans la tannée sortant des fosses, de telle sorte qu'elle peut être brûlée sans autre préparation et obtenir une pression suffisante. Cette tannée, qui autrefois était convertie en mottes, était délaissée depuis longtemps à cause de la difficulté que l'on éprouvait à la sécher; c'est certainement pour la tannerie une force motrice considérable qui, tout en désencombrant les cours des tanneurs, les aide puissamment dans leurs travaux.

Il est un autre résultat que nous ne devons pas omettre, c'est l'amélioration produite dans le travail de l'ouvrier par l'emploi d'un moteur dans une usine de quelque importance; destiné à s'appliquer aux travaux pénibles, il permet à l'ouvrier employé au foulage, au battage des cuirs dans les tanneries, au lissage des peaux dans les maroquineries (travail très-fatiguant, même pour les ouvriers les plus robustes), de tirer un meilleur parti de sa journée, tout en produisant, sur la main-d'œuvre, une économie de 50 pour 100. Cette amélioration leur permet, en ménageant leurs forces, de les appliquer à des travaux qui exigent plus d'adresse et d'intelligence, et de gagner un salaire plus élevé, malgré la diminution de la durée du travail.

Si nous avons dit notre pensée sur l'ensemble des cuirs et des peaux exposés par tous les pays qui ont concouru à cette exposition, nous croyons pouvoir rappeler et appliquer encore à la France le jugement porté à l'Exposition à Londres, en 1862, par M. Blackmore, rapporteur dans la classe des cuirs et peaux : « La France, disait-il, a non-seulement une répu-

tation méritée pour tous les articles de luxe, les maroquins et les vernis, les chevreaux et les veaux corroyés, mais encore pour les peaux de bœuf tannées, qui offrent une preuve incontestable du mérite général et individuel de ses exposants. » Nous croyons toujours vraie cette déclaration faite par un juré si compétent; car, si nous trouvons chez plusieurs exposants et dans un certain nombre de pays des produits dont la perfection est égale et quelquefois supérieure à la nôtre, en considérant l'ensemble de la fabrication des cuirs et des peaux, il est évident que la France l'emporte encore sur ses concurrents.

Mais il ne faut pas craindre de répéter à nos fabricants ce que nous avons dit en 1862 : la France est suivie de près par l'Allemagne, pour les vernis et les maroquins ; par la Suisse et la Belgique, pour les cuirs tannés; par l'Angleterre, pour les cuirs destinés à la sellerie ; il faut qu'ils ne ralentissent pas leurs efforts s'ils veulent conserver cette supériorité de fabrication qui, dans toutes les Expositions universelles, a été reconnue, même par nos concurrents.

TABLE DES MATIÈRES

DU

TOME SEPTIÈME.

GROUPE V

PRODUITS BRUTS, OUVRÉS ET NON OUVRÉS, DES INDUSTRIES EXTRACTIVES.

(Suite.)

CLASSE 44.

PRODUITS CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES.

SECTION I.

PRODUITS CHIMIQUES POUR LA GRANDE INDUSTRIE,

PAR M. BALARD.

CHAPITRE I.

ACIDE SULFURIQUE.

Pages.

Origines du soufre employé pour la fabrication de l'acide sulfurique 7
Énumération des principales solfatares 7
Solfatares de Suède 9
Extraction du minerai 10
Exploitation du minerai 11
Appareil Faugère 14
Appareil de MM. Émile et Pierre Thomas 14
Extraction du soufre par le sulfure de carbone 15
Quantités de soufre fournies par la Sicile 15
Comparaison du prix du soufre des solfatares et du soufre des pyrites 16
Chambres de plomb marchant au soufre 18

Pages.
Combustion des pyrites..... 19
Pyrites menues..... 19
Fours de M. Michel Perret pour la combustion de la pyrite menue. 20
Grillage des minerais sulfurés..... 22
Four de M. Gerstenhoffer..... 23
Utilisation des résidus de pyrite..... 25
Combustion comparée du soufre et de la pyrite..... 25
Entrée de l'air dans le four à pyrite..... 28
Fours nitrants..... 30
Marche à l'acide nitrique..... 31
Appareil Gay-Lussac..... 32
Extraction du soufre des pyrites..... 33
Soufre de la purification du gaz de l'éclairage..... 33
Concentration de l'acide sulfurique..... 34

CHAPITRE II.

Soude..... 36
Fours tournants anglais..... 37
Théorie de la fabrication de la soude..... 38
Désulfuration des lessives..... 39
Soude caustique..... 41

CHAPITRE III.

Acide chlorhydrique et ses emplois..... 42
Condensation de l'acide chlorhydrique..... 42
Système des tourelles..... 43
Système des bonbonnes..... 44
Système mixte..... 44
Chlorure de chaux..... 46
Production du chlore..... 46
Appareils employés pour la production du chlore..... 47
Chaux employée pour le chlorure..... 49
Chambres à chlorure..... 50
Altération que peut éprouver le chlorure de chaux..... 52
Emploi des résidus de chlore..... 59
Régénération du soufre des marcs de soude..... 59
Oxydation des marcs de soude..... 61
Procédé de M. Schafner..... 61
Procédé de M. Mond..... 63
Emploi des résidus de chlore pour activer l'oxydation des marcs de soude..... 65
Décomposition réciproque des résidus de la soude et du chlore... 66
Conclusions générales sur la fabrication de la soude et du chlorure de chaux..... 73
Traitement du sel marin par la silice et la vapeur d'eau..... 74

CHAPITRE IV.

POTASSE.

Pages.
Gisement de sel de potasse en Prusse 77
Ordre de superposition des sels 80
Nature des sels des gisements prussiens 82
Traitement des sels de potasse de Stassfürt 84
Extraction du chlorure de potassium en Prusse 85
Séparation des sels par le lavage 87
Nouveau procédé pour l'extraction du chlorure de potassium des produits potassiques des eaux mères des salines 88
Nouveau mode de dédoublement du chlorure double de potassium et de magnésium 90
Comparaison des deux exploitations 91
Sulfate de potasse 93
Production du sulfate de potasse avec les sulfates naturels 93
Sulfate double naturel 96
Carbonate de potasse 97
Potasse provenant de l'incinération des végétaux 98
Potasse des betteraves 100
Potasse du suint 105
Sulfate de soude obtenu avec les sels des eaux mères des salines et les produits prussiens 105
Sel mixte 105
Mode de réfrigération de la solution 107
Mode de dessiccation du sulfate de soude 108
Emploi des sels de potasse dans l'agriculture 110
Kainite 111
Chlorure de magnésium 114
Oxychlorure de magnésium 116

CHAPITRE V.

BROME ET IODE.

Extraction du brome 119
Extraction de l'iode 124
Modifications apportées aux appareils anciens par M. Cournerie 125
Procédé de M. Moride 127
Iode des nitrières du Pérou 129

CHAPITRE VI.

ALUMINE ET SES COMPOSÉS.

Alumine 131
Sulfate d'alumine provenant de l'alumine pure 131
Alun 133

CHAPITRE VII.

COMPOSÉS FLUORÉS.

Pages.
Extraction industrielle de l'acide fluosilicique..... 135
Fluosilicates alcalins..... 137
Cryolithe artificielle..... 139
Gravure sur verre..... 139

CHAPITRE VIII.

COMPOSÉS DU MANGANÈSE.

Manganates et leurs applications..... 140

CHAPITRE IX.

ACIDE CARBONIQUE.

Acide carbonique..... 143
Procédé Ozouf..... 144

SECTION II.

LA MÉTHODE DES VASES CLOS ET SES APPLICATIONS,

PAR M. BERTHELOT.

§ 1. Condition de température..... 151
§ 2. Condition de temps..... 152
§ 3. Condition de volatilité..... 154
§ 4. Condition de tensions gazeuses..... 154

SECTION III.

SAVONS ET INDUSTRIE SAVONNIÈRE,

PAR M. FOURCADE.

§ 1. Considérations générales..... 157
§ 2. Savonnerie de Marseille..... 158
§ 3. Savonnerie unicolore..... 160
Savons et industrie savonnière..... 160
Angleterre..... 163
Belgique..... 163
Hollande..... 163
Autriche..... 164
Espagne et Portugal..... 164
États-Unis..... 164

SECTION IV.

INDUSTRIE STÉARIQUE : BOUGIES, PARAFINE,

PAR M. ALPHONSE FOURCADE.

CHAPITRE I.

INDUSTRIE STÉARIQUE.

Pages.

§ 1. Développement de l'industrie stéarique..... 166
§ 2. Caractères de la fabrication française..... 174
§ 3. Pays étrangers..... 176
Suède, Norwége, Danemark..... 177
Russie..... 177
Italie..... 177
Espagne..... 177

CHAPITRE II.

PARAFINE ET BOUGIES DE PARAFINE..... 178

SECTION V.

PRODUITS DE L'INDUSTRIE DU CAOUTCHOUC ET DE LA GUTTA-PERCHA,

PAR M. G. GÉRARD.

CHAPITRE I.

MATIÈRES PREMIÈRES..... 182

CHAPITRE II.

OUTILS ET MACHINES..... 187

Pile à papier..... 187
Déchiqueteur..... 188
Cylindres cannelés..... 189
Mélangeurs..... 190
Laminage..... 191

CHAPITRE III.

FABRICATIONS SPÉCIALES..... 191

Presse à vulcaniser et fabrication des courroies..... 194
Semelles en caoutchouc imitant le cuir..... 194
Machines à couper les feuilles de caoutchouc en fils non séparés de leurs deux extrémités..... 198

Pages.
Obturateurs pour les fusils Chassepot..... 199
Moulages..... 201

CHAPITRE IV.

PRODUITS DIVERS EXPOSÉS..... 203

Maison Aubert, Gérard et Cie..... 204
Maison Hutchinson, Poinsel et Cie..... 204
Maison Guibal et Cie..... 205
Maison Daubrée..... 205
L'India Rubber et Cie..... 205
M. Casassa, son exposition..... 205
MM. Torillon, Verdier et Cie..... 205
Maison Leverd et Cie..... 205
Maison Galante..... 206
Maison Warne et Cie..... 206
Britannia Rubber et Kamptulicon..... 206
M. Alexandre Parkes..... 206
Compagnie russe et américaine de Saint-Pétersbourg..... 207
M. Reithoffer, de Vienne (Autriche)..... 207
Compagnie américaine de Mannheim (Bade)..... 208
MM. Fonrobert et Reymann, de Berlin..... 208

CHAPITRE V.

MATÉRIEL ET PROCÉDÉS DE FABRICATION DES ESSENCES..... 210

SECTION VI.

DÉCOUVERTE DES NOUVELLES COULEURS DÉRIVÉES DE LA HOUILLE.... 212

PAR M. BALARD.

SECTION VII.

MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DE LA HOUILLE,

PAR MM. A. W. HOFMANN, GEORGES DE LAIRE ET CHARLES GIRARD.

CHAPITRE I.

INTRODUCTION..... 223

CHAPITRE II.

MATIÈRES PREMIÈRES.

§ 1. Benzine, Toluène..... 231
§ 2. Nitrobenzine..... 234

Pages.
§ 3. Aniline 236
§ 4. Diphenylamine 237

CHAPITRES III ET IV.

ROSANILINE ET SES DÉRIVÉS.

§ 1. Fabrication de la rosaniline et de ses sels 238
Préparation de la matière brute 241
Traitement par voie humide 243
Cristallisation 244
§ 2. Préparation de rosaniline 244
§ 3. Acétate de rosaniline 246
§ 4. Chrysaniline 247
§ 5. Traitement des résidus 248
§ 6. Traitement des eaux mères. Régénération de l'acide arsénique 250

CHAPITRE V.

MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DE LA ROSANILINE.

§ 1. Matières bleues et violettes obtenues par phénylation 252
Bleu 253
Phénylation de la rosaniline 255
Purification 256
Bleus directs 256
Bleus purifiés 256
Bleus lumière 257
Bleus solubles 258
§ 2. Violets phényliques 259
Matières violettes obtenues par méthylation et éthylation ... 260
§ 3. Vert d'aniline 265
Vert à l'aldéhyde 265
Vert à l'iodure d'éthyle 269

CHAPITRE VI.

DÉRIVÉS DE L'ANILINE A SÉCHER.

§ 1. Mauvéine et ses dérivés 269
Bleu 270
Gris 270
§ 2. Marrons et bruns d'aniline 270
§ 3. Noir d'aniline 271

CHAPITRE VII.

DÉRIVÉS DU PHÉNOL.

§ 1. Acide phénique ou carbolique 278

Pages.

§ 2. Acide picrique 280
§ 3. Dérivés de l'acide picrique 281
§ 4. Acide rosalique 283

CHAPITRE VIII.

DÉRIVÉS DE LA NAPHTALINE.

§ 1. Jaune de naphtylamine 285
§ 2. Acides benzoïque et chloroxynaphtalique 287

CHAPITRE IX.

DIFFÉRENTS USAGES DES MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DE LA HOUILLE... 290

CHAPITRE X.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES 295

SECTION VIII.

PRODUITS PHARMACEUTIQUES,

PAR MM. FUMOUZE ET BARRESWIL.

CHAPITRE I.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES 306

CHAPITRE II.

DES AMÉLIORATIONS APPORTÉES DANS LA PRÉPARATION DU MÉDICAMENT.

Enveloppes de médicaments 310
Sparadraps, toiles et papiers médicinaux 311
Pastilles, poudres, etc. 312
Pepsine, extrait de viande, etc. 313
Produits de l'étranger 314
Produits médicinaux naturels 315

CLASSE 45.

SPÉCIMENS DES PROCÉDÉS CHIMIQUES DE BLANCHIMENT, DE TEINTURE, D'IMPRESSION ET D'APPRÊT.

SECTION I.

Pages.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR L'INDUSTRIE DU BLANCHIMENT, DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DE L'APPRÊT, SUR LES MATIÈRES TEXTILES (LAINES, SOIE, COTON, LIN ET CHANVRE)..... 321

PAR M. AIMÉ BOUTAREL.

SECTION II.

TEINTURES ET IMPRESSIONS,

PAR M. J. PERSOZ FILS.

CHAPITRE I.

§ 1. Fils..... 330
Fils de laine..... 330
Fils de soie..... 331
Fils de coton et de lin..... 333
Fils chinés..... 335
Fils de coton et de lin teints en rouge turc..... 336
§ 2. Tissus..... 336
Tissus de laine teints et blanchis..... 339
Velours de coton teints et apprêtés..... 343
Tissus de coton blanchis et apprêtés..... 343

CHAPITRE II.

IMPRESSIONS

§ 1. Tissus de coton..... 344
Observations générales..... 344
Articles de grande consommation pour robes, chemises, mouchoirs, etc..... 348
Haute nouveauté Mulhouse..... 352
Tissus imprimés pour ameublement..... 353
§ 2. Tissus de laine et de soie..... 354
Impression sur chaîne soie..... 357

CHAPITRE III.

PRODUITS EMPLOYÉS.

Pages.
Dalhia impérial, dalhia regina 358
Violet Hofmann, violet Poirrier et Chappat 358
Vert d'aniline 358
Marron d'aniline 359
Bleu de dyphénylamine 359
Jaune de naphtylamine 359
Gris d'aniline 359
Noir d'aniline 359
Indigo purifié 360
Extraits de garance 361

CLASSE 46.

CUIRS ET PEAUX,

PAR M. FAULER.

CHAPITRE I.

MATIÈRES PREMIÈRES EMPLOYÉES DANS LA FABRICATION DES CUIRS ET PEAUX.

§ 1. Observations générales 365
§ 2. Peaux vertes salées et séchées 366
§ 3. Cuirs tannés 368

CHAPITRE II.

CORROIRIE.

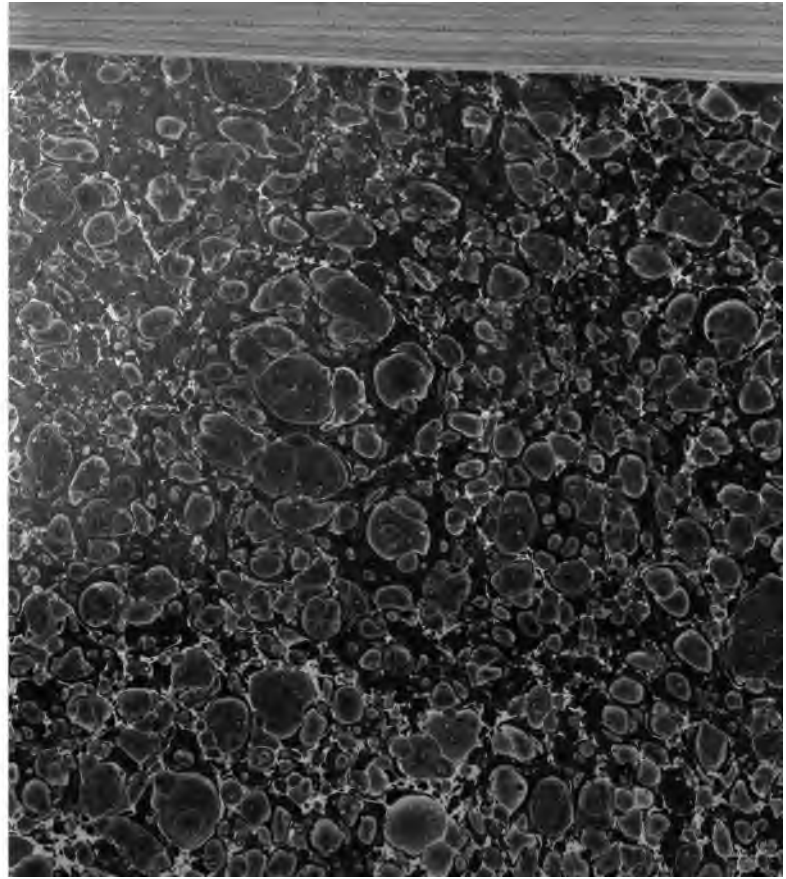
§ 1. Cuirs ordinaires 370
§ 2. Cuirs vernis 371
§ 3. Maroquins et moutons maroquinés 373
§ 4. Peaux préparées pour ganterie 374
§ 5. Peaux hongroyées, chamoisées, mégissées, apprêtées ou teintes 375
§ 6. Parchemins et baudruches 376

CHAPITRE III.

RÉSUMÉ 376

FIN DE LA TABLE DU TOME VII.

Paris.-Imp. PAUL DUPONT, 45, rue de Grenelle-Saint-Honoré.



3 2044 058 187 444